



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**Departamento de Física de Materiales**

**Máster de Física Aplicada**

**Proyecto Fin de Máster:**

**CRECIMIENTO DE BISMUTO SOBRE  
SISTRATOS SEMICONDUCTORES POR  
ELECTRODEPOSICIÓN**

**ELECTRODEPOSITION OF BISMUTH ON  
SEMICONDUCTOR SUBSTRATES**

**Alicia Prados Díaz**

*aliciapradosdiaz@hotmail.com*

---

**Dirigido por:**

**Dra. Rocío Ranchal Sánchez**

*rociran@fis.ucm.es*

**Dr. Lucas Pérez García**

*lucas.perez@fis.ucm.es*

**Septiembre 2012**

## Resumen

El bismuto (Bi) es un semimetal con propiedades electrónicas muy interesantes incluyendo una longitud de onda de Fermi grande que lo convierte en un potencial candidato para la observación de efectos cuánticos de tamaño (QSE) en nanoestructuras. Para poder observarlos es necesario obtener películas ultra delgadas y de alta calidad sobre sustratos aislantes o semiconductores. En este trabajo presentamos un estudio del crecimiento de películas delgadas de Bi sobre sustratos semiconductores de GaAs, con diferentes orientaciones y dopados. Se muestra como, en condiciones de oscuridad, el potencial de crecimiento y la morfología de las películas depende fuertemente de la orientación. Voltametrías cíclicas y la morfología de las películas crecidas, estudiada con AFM, sugiere la presencia de una capa de hidrógeno adsorbida en la superficie del sustrato que dificulta la nucleación de la película, aumentando la rugosidad y disminuyendo el grado de compactación. Las muestras con mejores propiedades - baja rugosidad y mejor orientación - han sido obtenidas en los sustratos de GaAs de menor dopado.

## Abstract

Bismuth (Bi) is a semimetal with very interesting electronic properties including a long Fermi wavelength which make it a potential candidate for the observation of quantum size effects (QSE) in nanostructures. For this observation, high quality ultra-thin Bi films have to be grown on insulating or semiconducting substrates. In this work we present a study of the growth of Bi thin films on GaAs semiconductor substrates, with different orientations and doping. We show that, under dark conditions, growth potential and films morphology strongly depends on the orientation. Cyclic voltammetries and the morphology of the grown films, studied by AFM, suggest the presence of an adsorbed hydrogen layer on the substrate surface that hinders the nucleation of the film, increasing the roughness and decreasing the compactness. The samples with best properties - low roughness and better orientation - have been obtained in the lowest doped GaAs substrates.

**Palabras clave:** Electrodeposición, voltametría cíclica, electroquímica de semiconductores, películas delgadas, hidrógeno adsorbido, rugosidad.

**Keywords:** Electrodeposition, cyclic voltametry, semiconductor electrochemistry, thin films, adsorbed hydrogen, roughness.

# Agradecimientos

*A mi director, Lucas Pérez,  
por enseñarme que existe un material llamado bismuto.*

*A mi directora, Rocío,  
porque sin su ayuda hubiera conseguido mucho menos.*

*A Ángela,  
por ser de las mejores compañeras de laboratorio que se pueden tener.*

*Al grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica  
por hacer que me gustaran los diagramas de bandas y por su ayuda.*

*A Ignacio Carabias, Zarko Gacevic y Juan Rodríguez,  
por ayudarme con mis múltiples problemas con los rayos-x.*

*A Rubens e a minha família  
por escutar-me sempre falar das mesmas coisas do laboratório.*

*A mis amigos: Bego, Robert, Marina, Marta, Dalia, Dani, Jose, Javi karateka,  
Belén, Laura, Javi C., Gonzalo, Fito, Luis y todos los demás.*

*A todos mis compañeros del Departamento de Física de Materiales.*

*Esto es lo que sé de electrodeposición.*  
*Parece fácil, pero no lo es.*  
— Ángela Llavona



# Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1. Electrodeposición . . . . .   | 3         |
| 2.1.1. Fundamentos de la técnica . . . . .   | 3         |
| 2.1.2. Características del crecimiento . . . . .   | 9         |
| 2.2. Técnicas de caracterización . . . . .   | 11        |
| 2.2.1. Rayos-x . . . . .   | 11        |
| 2.2.2. AFM . . . . .   | 12        |
| <b>3. RESULTADOS</b>   | <b>12</b> |
| 3.1. Optimización del sistema experimental . . . . .   | 12        |
| 3.2. Crecimiento de películas delgadas de Bi . . . . .   | 20        |
| 3.2.1. Crecimiento de películas de 50 nm de Bi sobre sustratos de GaAs<br>con diferentes orientaciones . . . . . | 20        |
| 3.2.2. Crecimiento de películas de 50 nm de Bi sobre sustratos de<br>GaAs(111)B con diferentes dopados . . . . . | 32        |
| <b>4. CONCLUSIONES</b>   | <b>36</b> |
| <b>5. TRABAJO FUTURO</b>   | <b>37</b> |
| <b>6. REFERENCIAS</b>  | <b>38</b> |

# 1. INTRODUCCIÓN

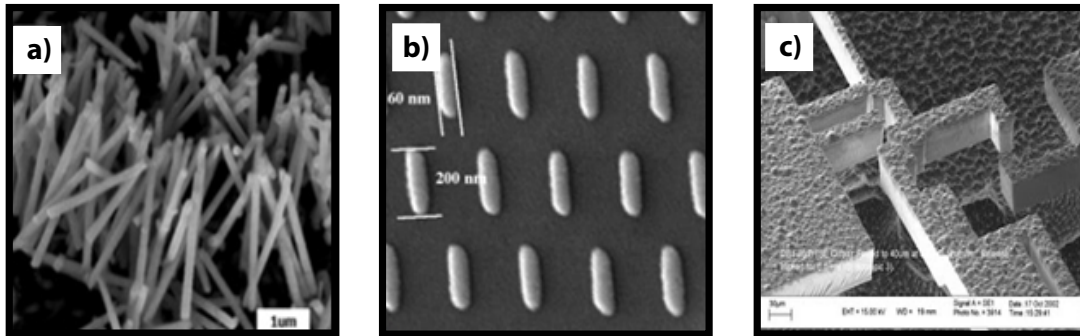
El bismuto (Bi) es un semimetal que presenta unas propiedades electrónicas muy interesantes tales como altos valores de magnetorresistencia y el mayor coeficiente Hall de los metales y semimetales ( $R_H = -0.5 \text{ cm}^3/C$  [1]). Esto se debe a la baja concentración de portadores que presenta para tratarse de un semimetal ( $2,75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [2]) y a la baja masa efectiva de éstos ( $m^* \approx 5 \times 10^{-3} m_e$  [3]) lo que implica una alta movilidad en ausencia de defectos. Por todo ello, los portadores en el bismuto tienen un recorrido libre medio muy grande, del orden de varias micras [4] (muy superior al de los metales convencionales, aproximadamente 10 nm) pudiendo llegar a 1 mm a 4,2 K [5]. En el caso del bismuto en forma de película delgada, estos valores dependen del espesor de la película y son muy sensibles a la calidad cristalina de la muestra. Los defectos extensos y las fronteras de grano actúan como centros de dispersión de electrones, reduciendo su recorrido libre medio y el valor de la magnetorresistencia.

Otra característica interesante del bismuto es que los electrones del nivel de Fermi tienen una longitud de onda muy grande ( $\lambda_F = 40 - 70 \text{ nm}$  a temperatura ambiente) permitiendo la observación de fenómenos cuánticos en nanoestructuras [6]. Por último, el bismuto es un material interesante para aplicaciones termoeléctricas [7], sobre todo en aleación con otros semimetales como el telurio y el antimonio, debido a su baja conductividad térmica (la más baja después de la del mercurio).

Algunos estudios se han centrado en la obtención de películas de bismuto de distintos espesores mediante evaporación térmica o pulverización catódica (sputtering) [8, 9]. Sin embargo, las láminas obtenidas son de baja calidad puesto que están formadas por granos pequeños (del orden de 100 nm) siendo necesario un tratamiento térmico posterior a temperaturas próximas a la temperatura de fusión del Bi (271 °C) para mejorar su calidad cristalina y obtener capas de buena calidad [9, 10]. Para obtener capas de Bi de muy alta calidad se puede emplear la técnica de Epitaxia de Haces Moleculares (MBE). Sin embargo, esta técnica resulta inviable para su uso a nivel industrial debido a su complejidad y alto coste.

En 1999 se sintetizó por primera vez bismuto por electrodeposición [11] y en estudios posteriores se demostró que es una técnica de crecimiento muy adecuada para ello ya que se obtienen películas policristalinas con granos muy extensos [12]. Además de proporcionar películas de bastante calidad, es una técnica de crecimiento sencilla y barata ya que se realiza a presión y temperatura ambiente, siendo fácilmente trasladable a la

industria. La electrodeposición es una técnica de crecimiento que consiste en la reducción de iones metálicos ( $M^{n+}(aq)$ ) presentes en un electrolito acuoso, orgánico o iónico sobre un sustrato conductor o semiconductor. Un gran aliciente que presenta es la gran variedad de estructuras que permite fabricar por tratarse de una técnica selectiva: permite seleccionar tanto el ión que queremos depositar como la geometría que queremos obtener, ya que únicamente se recubrirán las áreas del sustrato que sean conductoras. Además, presenta una gran ventaja frente a la evaporación térmica y al sputtering y es la alta relación de aspecto que alcanza (buen recubrimiento de escalones). Por tanto, además de películas delgadas, podemos fabricar, con ayuda de plantillas (membranas y litografía), diversas geometrías como nanocintas, nanohilos, nanotubos, nanopuntos y prácticamente todo tipo de nanoestructuras 2D y 3D (Figura 1).



**Figura 1: Imágenes SEM de nanoestructuras obtenidas mediante electrodeposición. a) Nanohilos de hierro (Grupo de Dispositivos Magnéticos, UCM). b) Nanodots diseñados por litografía de haz de electrones (Massachusetts Institute of Technology Open Course). c) Sistema electromecánico (MEM) de metal sobre silicio (Imperial College of London).**

Otra característica interesante de la electrodeposición es que se trata de una técnica muy útil para la fabricación de aleaciones (p.e. FeNi para almacenamiento magnético [13]) y también de estructuras multicapas (p.e. Co/Cu para dispositivos basados en magnetorresistencia gigante - GMR [14]). Sin embargo, la principal limitación de esta técnica es la necesidad de sustratos conductores o semiconductores además de estar restringida al crecimiento de materiales conductores como metales (Co, Fe, Bi), aleaciones de metales (NiFe, CoP), algunos semiconductores (CdTe) y óxidos conductores (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOOH).

Los primeros trabajos sobre electrodeposición de películas delgadas de Bi sobre GaAs son recientes [11, 15, 16] y en todos ellos los espesores de las películas son superiores a los 100 nm, demasiado grandes para la observación de efectos cuánticos de tamaño (QSE). Por ello, en el grupo de Dispositivos Magnéticos de la UCM se creó una línea

de investigación para obtener nanoestructuras de bismuto de tamaño adecuado para la observación de dichos efectos. Este trabajo de máster está incluido en dicha línea de investigación y su objetivo es la optimización del crecimiento de bismuto para obtener películas delgadas de 50 nm de espesor continuas y de alta calidad sobre sustratos de GaAs con diferentes orientaciones y distintos dopados. El objetivo a largo plazo es estudiar las propiedades eléctricas de las películas de bismuto, por lo que es necesario emplear sustratos semiconductores que garanticen la existencia de una barrera Schottky en la intercara que aisle eléctricamente la película de bismuto del sustrato [11]. En este trabajo se ha realizado un estudio electroquímico del sistema  $\text{Bi}^{3+}/\text{GaAs}$ , se ha optimizado el sistema experimental de crecimiento y se ha relacionado la calidad de las muestras con los parámetros de crecimiento.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1. Electrodeposición

En este proyecto todas las muestras estudiadas han sido obtenidas mediante electrodeposición tal y como se explicará en este capítulo.

#### 2.1.1. Fundamentos de la técnica

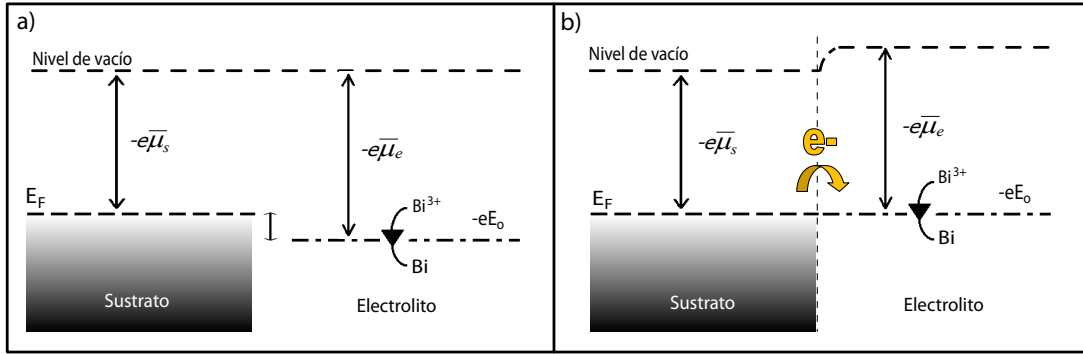
La electrodeposición es una técnica de crecimiento que se basa en la reducción de iones metálicos presentes en un electrolito (generalmente acuoso) en la superficie de un sustrato conductor o semiconductor que esté sumergido en éste (1).



Para que tenga lugar la reacción es necesaria la participación de electrones, los cuales suelen ser suministrados por una fuente externa cuyas características se detallarán más adelante.

Como veremos en el capítulo 3, un parámetro fundamental para entender las características de la electrodeposición, sobre todo en sustratos semiconductores, es el potencial electroquímico,  $\bar{\mu}$  [17]. En el caso de los metales y los semiconductores, el potencial electroquímico es equivalente al nivel de Fermi,  $E_F$ , y en el caso de los electrolitos a su potencial de reducción,  $E_o$ . De este modo, cuando dos materiales de distinta naturaleza química

entran en contacto (p. ej. sustrato y electrolito), el sistema alcanza el equilibrio igualando ambos potenciales mediante transferencia de carga a través de la intercara, adsorción de iones y moléculas en la intercara y/o deformación de moléculas polarizables como la del  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 2). Esto genera una distribución de cargas positivas y negativas en la dirección normal a la frontera de fase conocida como doble capa electroquímica [18, 19, 20]. El equilibrio que se establece entre electrodo y electrolito no es químico, ya que las dos fases no tienen componentes químicos en común, sino electrostático, de modo similar a un condensador.



**Figura 2:** Esquema de niveles de energía de un sustrato metálico y un electrolito a) Separados. b) En contacto y en equilibrio. La curvatura del nivel de vacío da cuenta de la formación de la doble capa.

Por tanto, cuando el sistema alcanza el equilibrio se establece una diferencia de potencial entre el sustrato y el electrolito que se denomina potencial de celda abierta (*Open Circuit Potential* - OCP) o potencial de equilibrio,  $E_{eq}$ . Esta diferencia de potencial (tomando como referencia el electrolito) se expresa a través de la ecuación de Nerst [18, 19, 20] particularizada para el equilibrio:

$$E_{eq} = E|_{eq} = [E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma[M^{n+}(aq)]}{\gamma[M(s)]}]_{eq} \quad (2)$$

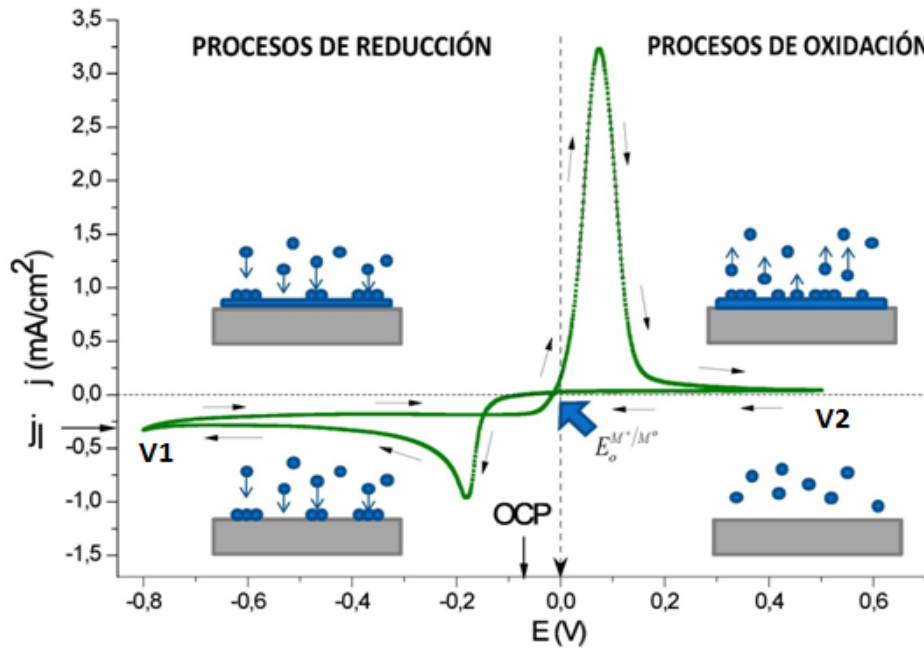
Donde  $E$  es la diferencia de potencial entre el sustrato y el electrolito (tomando éste último como referencia),  $E^0$  el potencial de reducción estándar del ión  $M^{n+}(aq)$ ,  $R$  la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura,  $n$  el número de electrones involucrados en la reacción de reducción,  $F$  la constante de Faraday y  $\gamma$  las actividades (medida de la “concentración efectiva”) de los productos y de los reactivos. Para este potencial los procesos de reducción y oxidación están en equilibrio dinámico y no fluye corriente a través del sistema.

Si se polariza la estructura aplicando un potencial  $E$  el sistema aumentará los procesos

de reducción u oxidación (según el sentido en el que se varíe el potencial) para restablecer el equilibrio, tal y como indica ecuación de Nerst (ecuación 2). La importancia de entender la estructura de la doble capa electroquímica que surge en la interfase sustrato-electrolito radica en el hecho de que el proceso de electrodeposición tiene lugar en esa estrecha región, de espesores entre  $10^2 - 10^3$  nm, donde los iones se ven sometidos a un alto campo eléctrico de hasta  $10^6 - 10^7$  V/cm.

### Voltametría cíclica

Para el estudio de los procesos electroquímicos que tienen lugar en un sistema determinado se realiza una técnica de barrido conocida como voltametría cíclica (CV). Esta técnica consiste en someter al sistema sustrato-electrolito a un barrido de potencial y registrar la corriente que llega hasta él (Figura 3). En las CV realizadas en este trabajo se ha iniciado el barrido en el OCP (potencial de equilibrio del sistema) yendo primero hacia potenciales negativos hasta un primer vértice (V1) donde se invierte el sentido del barrido yendo hacia potenciales positivos hasta un segundo vértice (V2). Por último, se invierte una vez más el sentido del barrido volviendo de nuevo al OCP. Las CV han sido realizadas a una velocidad de 10mV/s.



**Figura 3:** CV de Bi sobre GaAs (111)B realizada a 10mV/s. El barrido comienza en el potencial de equilibrio u OCP (-70mV) y transcurre en el sentido de las flechas.

La diferencia entre el potencial aplicado,  $E$ , y el potencial de equilibrio,  $E_{eq}$ , se denomina sobrepotencial:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3)$$

Cuando el sistema esté en equilibrio, el OCP tendrá un valor constante y característico del sistema. Cuando el sustrato se somete a un potencial más negativo que el potencial de equilibrio (sobrepotencial negativo), el sistema tiende al equilibrio reduciendo iones sobre la superficie del sustrato (ecuación 2) lo que conlleva un aumento de la corriente catódica (negativa) y al crecimiento de material sobre el sustrato. Esto da lugar a un pico de reducción en la CV, tras el cual la corriente tiende a un valor límite ( $j_l$ ) debido a que la velocidad de la reacción pasa a estar limitada por los tres mecanismos de transporte de iones hasta el electrodo: migración, difusión y convección. Por el contrario, cuando el sustrato se somete a un sobrepotencial positivo, el sistema tiende al equilibrio oxidando (disolviendo) el material depositado sobre el sustrato (ecuación 2), devolviendo iones al electrolito, lo que conlleva un aumento de la corriente anódica (positiva).

Con las CV conseguimos información acerca de los diferentes procesos de reducción que tienen lugar entre el electrolito y el sustrato y cuáles son sus potenciales de equilibrio.

### Curva de crecimiento de películas delgadas

Para entender las curvas de crecimiento presentadas en el apartado 3.2. es necesario explicar brevemente la forma típica de éstas y la información que se obtiene de ellas. Una curva de crecimiento por electrodeposición en modo potenciostático (aplicando un  $E$  constante) es una curva que registra la densidad de corriente que llega al sustrato en función del tiempo (Figura 4a).

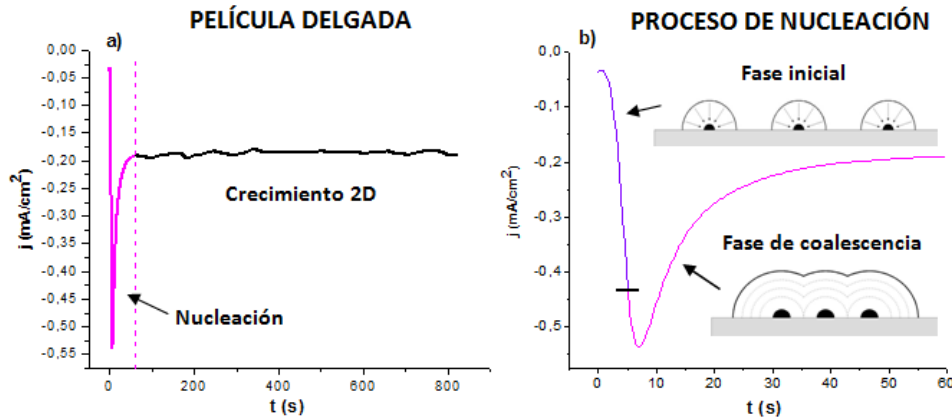


Figura 4: a) Curva de crecimiento de película delgada en modo potenciostático. b) Ampliación de los instantes iniciales donde tiene lugar el proceso de nucleación.

En los instantes iniciales del crecimiento, los átomos se incorporan al sustrato en lugares preferenciales (defectos en su mayoría) dando lugar a lo que se conoce como núcleos. Esta etapa se denomina nucleación y en ella pueden distinguirse dos fases: una primera fase donde los núcleos crecen de manera independiente (Figura 4b) región morada) y una segunda fase donde los núcleos coalescen hasta cubrir totalmente el sustrato (Figura 4b región rosa). Una vez se forman estas primeras capas, el crecimiento pasa a ser bidimensional y la corriente se estabiliza (Figura 4a) curva negra).

Para poder explicar la diferente morfología de las películas es necesario definir brevemente los dos tipos de nucleación que pueden darse:

- **Instantánea:** todos los núcleos se forman simultáneamente al comenzar el crecimiento.
- **Progresiva:** la formación de núcleos se produce durante un periodo de tiempo, dando lugar a núcleos de diferentes tamaños.

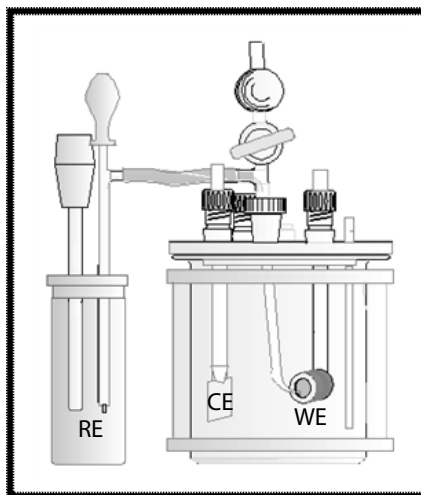
## Celda electroquímica

El sistema experimental para llevar a cabo la electrodeposición es relativamente sencillo, ya que consiste en una celda electroquímica similar a la de la Figura 5 [21], que contendrá el electrolito a emplear y tres electrodos:

- **Electrodo de trabajo o cátodo (WE):** constituido por el sustrato en el cual se produce la reducción de los iones y sobre el que quedan depositados. Es importante emplear sustratos compatibles con el electrolito y con las condiciones de crecimiento para que no se produzca su disolución.
- **Contraelectrodo o ánodo (CE):** en él se producen los procesos de oxidación necesarios para mantener la neutralidad eléctrica en la celda. Debe ser inerte electroquímicamente como los metales nobles (en nuestro caso emplearemos una malla de platino) o ser del mismo material que el ión a depositar para no contaminar el electrolito con otros iones metálicos (por ejemplo, CE de Co para depositar Co).
- **Electrodo de referencia (RE):** electrodo no polarizable (no se produce acumulación de carga a pesar del potencial aplicado), empleado para controlar la diferencia de potencial entre el sustrato y el electrolito. El potencial de referencia

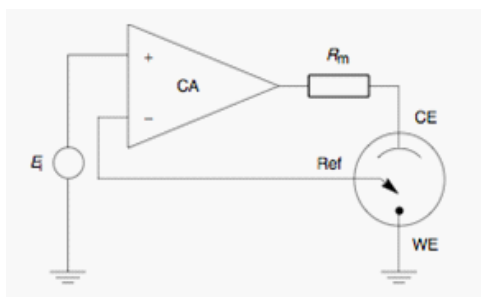


estándar es el del electrodo de hidrógeno (SHE) con un potencial de reducción de  $E_{H^+/H_2}^0 = 0V$ . En este trabajo se ha empleado un electrodo de referencia de Ag/AgCl, ( $E_{Ag/AgCl}^0 = +0,22V(vs.SHE)$ ) y todos los potenciales están referidos a él.



**Figura 5:** Celda electroquímica universal. BANK, instruments for electrochemists.

Para controlar la diferencia de potencial entre los electrodos se ha empleado un potenciostato Ecochemie potentiostat/galvanostat AUTOLAB PG-STAT30 que está constituido, a grandes rasgos, por una fuente de potencia controlada por un sistema de realimentación. En la Figura 6 podemos ver un esquema de dicho dispositivo:



**Figura 6:** Esquema de funcionamiento de un potenciostato.

El potenciostato puede trabajar en dos configuraciones diferentes:

- **Modo potencioestático:** se mantiene constante la diferencia de potencial entre el sustrato y el electrolito aplicando una corriente entre ánodo y cátodo. Este modo de trabajo es el adecuado para escoger el proceso de reducción deseado cuando existen varios procesos posibles.

- **Modo galvanostático:** se mantiene constante la corriente que circula entre ánodo y cátodo. En esta configuración no es necesario emplear electrodo de referencia. Con este modo de trabajo se garantiza un determinado ritmo de crecimiento pero pueden darse varios procesos durante el crecimiento. Es un modo útil para la síntesis de óxidos.

En este proyecto todas las muestras han sido electrodepositadas en modo potenciostático para estudiar cómo influye en el crecimiento la polarización de la estructura sustrato-electrolito.

### 2.1.2. Características del crecimiento

#### Electrolito

Los electrolitos empleados en electrodeposición están compuestos siempre por un compuesto que aporta los iones electroactivos que se desean electrodepositar y otros compuestos, denominados electrolito soporte, que únicamente se emplean para mejorar la conducción eléctrica a través del electrolito, controlar el pH o mejorar la solubilidad de los componentes.

Para el crecimiento de las muestras se ha empleado un electrolito acuoso compuesto por 2mM  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y 1M  $\text{HClO}_4$  [21]. En este electrolito el pH es muy bajo (aproximadamente 0,6) para poder disolver el óxido de bismuto. Una vez finalizado el crecimiento, la película se sumerge durante 5 minutos en 1M  $\text{HClO}_4$  (electrolito soporte) para diluir el electrolito que haya quedado adherido a la película evitando que se formen hidróxidos de bismuto. Por último, se aclara con abundante agua desionizada y se seca con  $\text{N}_2$ .

Todas las películas de Bi electrodepositadas tienen un espesor nominal de 50 nm, lo que se consigue controlando la carga transferida al sustrato ya que espesor y carga están relacionados a través de la Ley de Faraday:

$$Q = \frac{nF\rho}{M_M}St \quad (4)$$

Donde  $Q$  es la carga transferida,  $n$  es el número de electrones que participan en la reacción de reducción,  $\rho$  es la densidad del material a electrodepositar,  $M_M$  su masa atómica,  $F$  la constante de Faraday,  $S$  la superficie de la muestra y  $t$  el espesor nominal de la muestra. Esta expresión supone una eficiencia del proceso del 100% y de ella se

deduce que el espesor de la muestra es independiente del sobrepotencial aplicado o de la concentración del electrolito, factores que sólo influyen junto con otros en la calidad cristalina de la muestra. En la práctica la principal causa de pérdida de eficiencia en un proceso de electrodeposición es la reducción de otras especies presentes en el electrolito. El caso más común en electrolitos acuosos es la reducción de iones de hidrógeno para dar lugar a hidrógeno en fase gaseosa,  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ , cuyo potencial de reducción es  $E_{H^+/H_2}^0 = -0,22V$  (*vs. Ag/AgCl*). Además de emplear parte de la carga inyectada al sustrato, provocando que el espesor real de la película sea menor que el espesor nominal, la formación de burbujas de  $H_2$  sobre la superficie de éste puede provocar una disminución de su superficie efectiva dando lugar a un crecimiento no uniforme (cráteres).

### Preparación de los sustratos

El objetivo de este estudio es obtener películas delgadas de bismuto de alta calidad para realizar medidas de transporte eléctrico. Para ello es necesario aislar la película de Bi del sustrato, evitando así fugas de corriente durante las medidas de transporte. Sin embargo, no es posible emplear sustratos aislantes ya que en el proceso de electrodeposición es imprescindible que los sustratos puedan conducir electrones hasta su superficie para que se dé la reducción de los iones del electrolito. Como solución que combina ambos factores, se ha optado por el uso de sustratos semiconductores de GaAs dopado tipo n con Si de modo que se forme una barrera Schottky entre la película de Bi y el sustrato [11]. Inicialmente se optó por una concentración de Si alta, del orden de  $10^{18}cm^{-3}$  ( $\rho = 2 \times 10^{-3}ohm \cdot cm$ ) para que fuese sencillo llevar a cabo la electrodeposición. Sin embargo, esto implica una barrera Schottky tan estrecha que la corriente es capaz de atravesarla por efecto túnel. Debido a esto, se han empleado también sustratos de GaAs con menor dopado, del orden de  $10^{17}cm^{-3}$  ( $\rho = 2 \times 10^{-2}ohm \cdot cm$ ).

Para llevar a cabo la electrodeposición es necesario realizar un contacto óhmico en la parte posterior de los sustratos que consiste en:

- Metalización de la oblea, mediante evaporación térmica, con 80 nm de AuGe y 250 nm de Au.
- Aleado a 380 °C durante 90 s en una atmósfera de Nitrógeno (95 %  $N_2$  y 5 %  $H_2$ ).

Previamente a la introducción del sustrato en el electrolito de crecimiento, es necesario someterlo a una limpieza química para eliminar la capa de óxido nativo aislante de su superficie tal y como se detalla en el apartado 3.1.

## 2.2. Técnicas de caracterización

### 2.2.1. Rayos-x

Para determinar la estructura cristalina de las muestras fabricadas se ha empleado la difracción de rayos-x (XRD) empleando radiación  $Cu - K\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). Esta técnica consiste en la difracción de un haz de rayos X tras interactuar con los electrones de los átomos de un material. Los rayos difractados interfieren constructivamente cuando la diferencia de sus caminos ópticos cumple la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (5)$$

Siendo  $n$  un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda empleada,  $d_{hkl}$  la distancia entre planos de la familia  $hkl$  y  $\theta_{hkl}$  el ángulo que forma la radiación incidente con la familia de planos  $hkl$  (ángulo de Bragg). De este modo, es posible identificar de una forma no destructiva las diferentes familias de planos presentes en el cristal y con ello, determinar la calidad cristalina de la muestra.

Se pueden utilizar diferentes configuraciones de medida según el tipo de muestra y la información que se quiera conseguir. En todas ellas se dispondrá de un tubo de rayos-x, un espejo de rayos-x y un detector pero variarán los elementos responsables de acondicionar el haz. En este estudio se han empleado tres configuraciones diferentes dentro de dos tipos de incidencia:

- Incidencia normal:
  - Medidas con monocromador de germanio para medir muestras epitaxiales.
  - Medidas con rendija programable para medir muestras policristalinas.
- Incidencia rasante: realizada con un colimador de haz paralelo para analizar muestras muy delgadas.

Tras medir con las tres configuraciones se determinó que en este estudio la óptima era la configuración de incidencia rasante debido al bajo espesor de las muestras.

Los patrones de difracción mostrados en esta memoria han sido realizados en un Difractómetro Philips X'Pert Pro MPD en el Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología de la Universidad Politécnica de Madrid (ISOM). Para las medidas en incidencia rasante se ha contado con la colaboración del Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos-x de la UCM.

### 2.2.2. AFM

Además de estudiar la estructura cristalina, se ha caracterizado la superficie de las muestras para determinar su uniformidad, continuidad y rugosidad. Para ello se ha resuelto emplear un AFM (*Atomic Force Microscope*) en modo de contacto intermitente o *tapping*, ya que produce medidas muy estables, de alta resolución y no daña la superficie de la muestra. Se han obtenido imágenes de  $5 \times 5 \mu m^2$  de tamaño y se ha empleado la rugosidad cuadrática media (rms) como parámetro de comparación entre las diferentes muestras.

El funcionamiento del AFM se basa en el análisis de la oscilación de la punta nanométrica como resultado de la interacción entre ésta y la superficie de la muestra. Se puede obtener información morfológica, mecánica, magnética, eléctrica y química de la superficie. En nuestro caso nos hemos centrado en la información morfológica.

Todas las imágenes han sido realizadas en un AFM multimodo Veeco Nanoscope MMAFM-2, en el ISOM.

## 3. RESULTADOS

Aunque en nuestro grupo se ha realizado un estudio previo para analizar el crecimiento del Bi sobre sustratos de GaAs [22], este trabajo ha profundizado en diversos aspectos acerca del crecimiento de este material, como son el proceso de limpieza y la influencia de la luz y la temperatura, parámetros que como se ha comprobado son muy importantes en nuestro sistema tal y como se explicará en este capítulo de la memoria.

### 3.1. Optimización del sistema experimental

#### Efecto de la limpieza

Como se ha comentado en el apartado 2, antes del crecimiento el sustrato de GaAs está recubierto por una capa de óxido nativo aislante que impide la llegada de los electrones a la intercara sustrato-electrolito. Como consecuencia de ello, previamente al estudio electroquímico del  $Bi^{3+}/GaAs$  fue necesario encontrar una limpieza adecuada para eliminar dicha capa de óxido. En la siguiente tabla se recogen las características de las tres limpiezas estudiadas.

|                      | Limpieza 1                              | Limpieza 2                                 | Limpieza 3                                 |
|----------------------|---|--|--|
| <b>Electrolito 1</b> | 10 s - $\text{NH}_4\text{OH}$ 10 % vol. | 10 min. - $\text{NH}_4\text{OH}$ 10 % vol. | 20 min. - $\text{NH}_4\text{OH}$ 10 % vol. |
| <b>Electrolito 2</b> |   | 10 s - $\text{HCl}$ 10 % vol.              | 20 min - $\text{HCl}$ 10 % vol.            |
| <b>Aclarado</b>      | Agua desionizada                        | Agua desionizada                           | 5 min. - 1M $\text{HClO}_4$                |

**Tabla 1: Limpiezas estudiadas en el proyecto.**

Inicialmente se empleó la limpieza 1 [22], muy sencilla y rápida, pero cuya efectividad dependía enormemente de la atmósfera empleada durante el aleado del contacto óhmico. Si el aleado era realizado en una atmósfera reductora como el Nidró, la capa de óxido nativo del sustrato se veía reducida facilitando su posterior limpieza (apenas 10 s). En cambio, si el aleado era realizado en una atmósfera inerte como argón, no era posible eliminar la capa de óxido nativo con la limpieza 1 por lo que se cambió a la limpieza 2.

La limpieza 2 es más intensa que la anterior ya que, además de su mayor duración, incluye un segundo electrolito de  $\text{HCl}$ . Este electrolito, además de eliminar el óxido del GaAs, forma enlaces Ga-Cl dejando la superficie de GaAs rica en As [23]. Esto es muy interesante ya que el Bi enlaza mejor con el As que con el Ga por tener configuraciones electrónicas semejantes (ambos son semimetales, con la misma configuración electrónica en la banda de valencia  $ns^2 np^3$ ) [24].

Sin embargo, esta segunda limpieza resultó tener una duración demasiado corta y no se obtenía un buen crecimiento de las películas de bismuto por lo que finalmente se optó por la limpieza 3 (Tabla 1). Debido a su larga duración fue necesario dividirla en dos fases (Tabla 2) para evitar filtraciones de líquido por debajo del kapton empleado para delimitar el área del sustrato donde se va a electrodepositar. Además, el aclarado del sustrato antes de introducirlo en el electrolito de crecimiento se realiza con  $\text{HClO}_4$  (electrolito soporte) ya que el agua produce enlaces Ga-OH no deseados [25].

| <b>LIMPIEZA 3</b>    |   |  |
|----------------------|---|--|
|                      | <b>Fase 1</b>                               | <b>Fase 2</b>                              |
| <b>Electrolito 1</b> | 15 min. en $\text{NH}_4\text{OH}$ 10 % vol. | 5 min. en $\text{NH}_4\text{OH}$ 10 % vol. |
| <b>Electrolito 2</b> | 15 min. en $\text{HCl}$ 10 % vol.           | 5 min. en $\text{HCl}$ 10 % vol.           |
| <b>Aclarado</b>      | Agua desionizada                            | 5 min. en 1M $\text{HClO}_4$               |

**Tabla 2: Fases 1 y 2 de la limpieza 3 realizada sobre los sustratos de forma previa al crecimiento.**

Para comprobar el efecto de la limpieza 3 se ha registrado la variación del OCP con el tiempo (Figura 7). El óxido de GaAs da lugar a estados de superficie localizados en el gap del semiconductor que constituyen centros de atrapamiento de carga negativa (enlaces

sin saturar) que dan lugar a un OCP inicial negativo. Una limpieza efectiva implica una progresiva disminución de carga negativa atrapada, debido a la reducción de la capa de óxido, lo que equivale a un aumento del OCP, tal y como se observa en la Figura 7. Una vez eliminada la capa de óxido, el OCP alcanza un valor constante que implicaría el equilibrio entre el electrolito de limpieza y el sustrato. Por tanto, puede concluirse que la limpieza 3 es la más adecuada de las tres estudiadas.

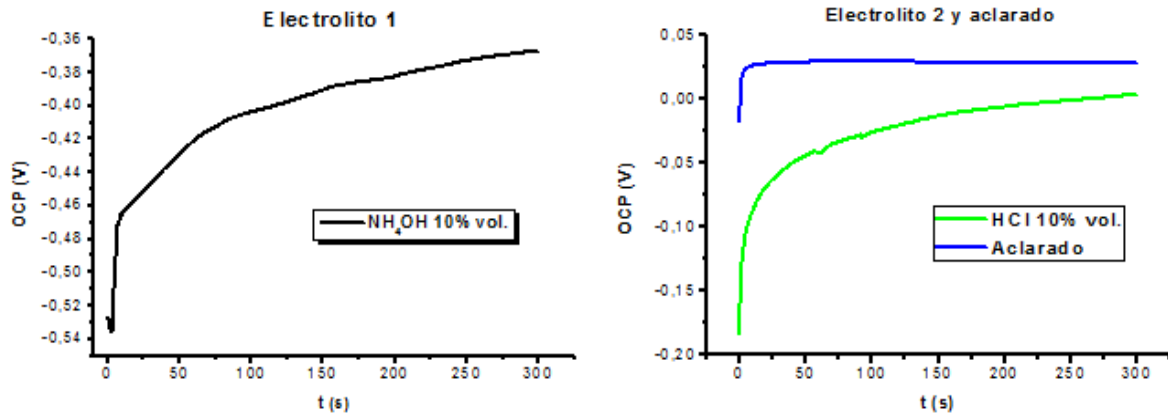


Figura 7: Curvas voltaje-tiempo que registran la variación del OCP durante la fase 2 de la limpieza 3. El OCP varía de una disolución a otra debido a las distintas especies químicas.

Además, a partir de la morfología de películas de Bi (Figura 8) se ha observado que la limpieza en dos fases contribuye a disminuir la rugosidad de la superficie del sustrato (y por tanto de la película) ya que la oxidación que se produce entre la fase 1 y la fase 2 al exponer el sustrato al aire es mayor en las zonas irregulares y, por tanto, se favorece su eliminación en la fase 2 [26].

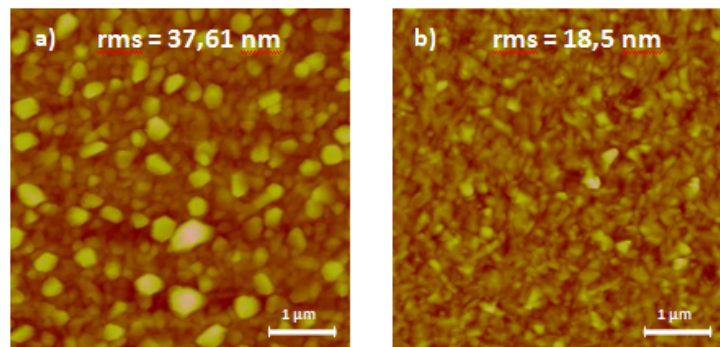
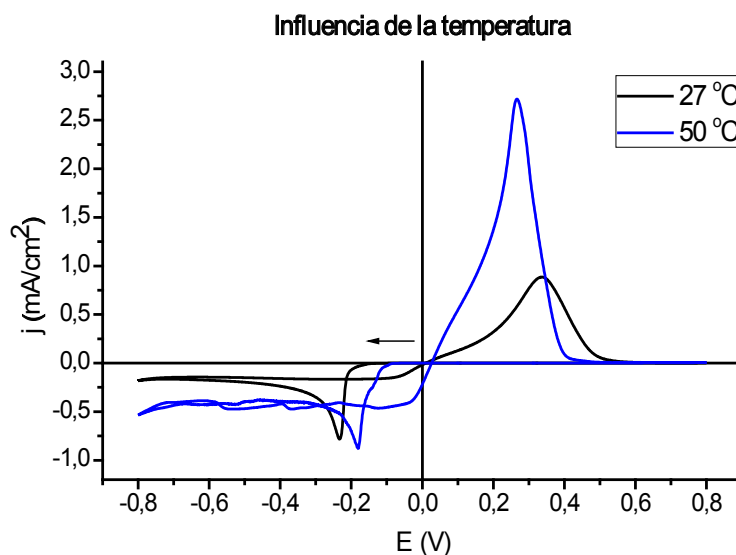


Figura 8: Películas delgadas de Bi de 50 nm de espesor sobre sustratos de GaAs (100) electrodepositadas a un potencial de -0,3V en las que se ha realizado la limpieza 3 en a) una única fase, b) en dos fases.

### Efecto de la temperatura

Otro factor muy importante en el proceso de electrodeposición es la temperatura del sistema ya que está íntimamente relacionada con el proceso de difusión de los iones a través del electrolito y la difusión en la superficie del sustrato de los átomos adsorbidos y reducidos. Para conseguir crecimientos reproducibles es imprescindible fijar este parámetro.

En la Figura 9 pueden verse dos CV realizadas sobre GaAs (111)B a dos temperaturas diferentes. El barrido se ha iniciado en el OCP yendo hacia potenciales negativos como indica la flecha. Además de que el ruido en la CV a mayor temperatura es mayor, pueden verse claramente dos diferencias entre ambas curvas. En primer lugar, a pesar de que el OCP es similar en ambos casos, el pico de reducción de la CV a 50 °C está desplazado notablemente hacia potenciales menos negativos. Esto se debe a que la energía térmica favorece el proceso de crecimiento, ya que aporta a los iones energía adicional para enlazarse al sustrato. En segundo lugar, las amplitudes de los picos de reducción y de oxidación y la densidad de corriente son mayores en la curva de mayor temperatura. Esto indica un mayor número de átomos participando en cada proceso debido a que su velocidad de difusión es mayor.



**Figura 9:** Voltametrías cíclicas de Bi sobre GaAs (111)B realizadas a dos temperaturas diferentes. La flecha horizontal indica el sentido del barrido.

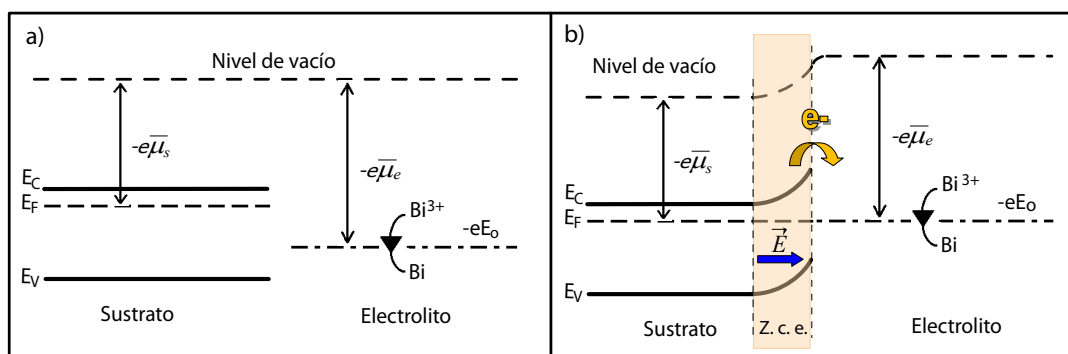
Por último, es importante conseguir una temperatura homogénea en el sistema electroquímico ya que gradientes de temperatura generarían corrientes de convección que alterarían la difusión de los iones dando lugar a crecimientos difíciles de reproducir.



## Efecto de la luz

En el capítulo 2 se ha detallado cómo el sistema sustrato-electrolito alcanza el equilibrio formando la doble capa electroquímica en la intercara, suponiendo el caso de un sustrato metálico. En el caso de un sustrato semiconductor, además de la formación de la doble capa en el electrolito de manera similar al caso de un sustrato metálico, se producirá una zona de carga espacial (z. c. e.) en el sustrato semiconductor debida a las impurezas ionizadas asociadas a los portadores que han saltado al electrolito para igualar los potenciales electroquímicos [27]. Normalmente, el potencial electroquímico en un semiconductor tipo n es mayor que el potencial electroquímico de una disolución, de modo que se produce un traspaso de electrones del semiconductor al electrolito y la formación de una zona de carga espacial positiva (Figura 10). En electrolitos acuosos con pH bajos, estos electrones suelen ser atrapados por protones del electrolito lo que da lugar a una capa de hidrógeno adsorbido en la superficie del semiconductor que puede dificultar la nucleación de los iones que se vayan a electrodepositar.

En este caso el OCP, además de ser la caída de potencial en la doble capa, será la caída de potencial en la z. c. e. En general, en el caso de un semiconductor tipo n en equilibrio con el electrolito, se debe registrar un OCP positivo como consecuencia de la z. c. e. positiva.



**Figura 10:** a) Diagrama de energías del sustrato y del electrolito separados. b) Diagrama de bandas de la interfase sustrato-electrolito donde se ha formado una z. c. e. y, como consecuencia, un campo eléctrico (flecha azul).

Cuando el semiconductor se ilumina con fotones de energía mayor o igual a su gap, se fotogenerarán pares electrón-hueco en la z. c. e. que serán separados por el campo eléctrico existente en esta región: los electrones son dirigidos hacia el *bulk* del semiconductor mientras que los huecos son dirigidos hacia la intercara (Figura 11).

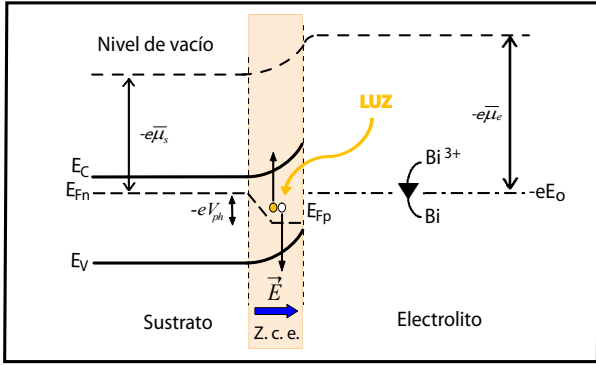


Figura 11: Diagrama de bandas de la intercara sustrato-electrolito en condiciones de iluminación.

Este aumento de portadores en el semiconductor da lugar a un desdoblamiento del nivel de Fermi y, por tanto, a una caída de potencial entre el *bulk* del semiconductor y su superficie, denominado fotopotencial,  $V_{ph}$  .

$$-eV_{ph} = E_{Fp} - E_{Fn} < 0 \quad (6)$$

En estas condiciones tendremos dos potenciales superpuestos: el OCP y el fotopotencial. Por tanto, el OCP que se registrará en condiciones de iluminación será igual a la diferencia entre ambos:

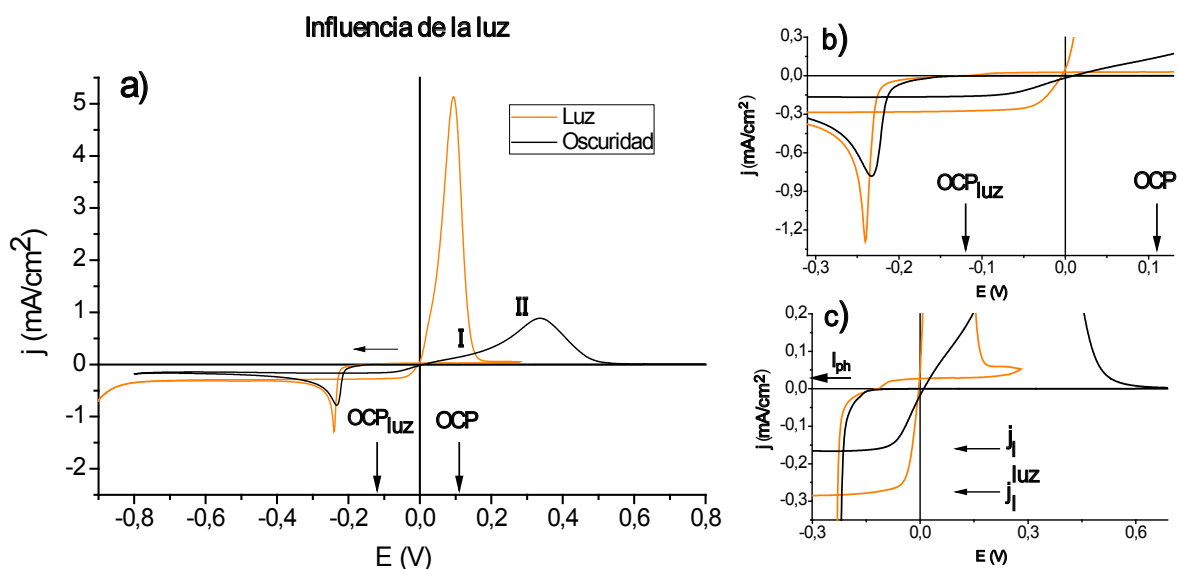
$$OCP_{luz} = OCP - V_{ph} \quad (7)$$

Cuando el semiconductor está fuertemente dopado tipo n, el pseudonivel de Fermi asociado a los electrones será prácticamente igual al nivel de Fermi en oscuridad ( $\Delta n \ll n_o \approx N_D$ ). Sin embargo, la inyección de huecos será muy significativa ( $\Delta p \gg p_o$ ) desplazando notablemente el nivel de Fermi en la intercara, situándolo por debajo del potencial electroquímico del electrolito. Debido a esto, los huecos fotogenerados tenderán a captar electrones a través de la intercara dando lugar a fotooxidaciones en el sustrato (degradándolo), en el electrolito o en el material electrodepositado.

En la Figura 12 se muestran dos CV realizadas en condiciones de luz y de oscuridad donde se observa claramente el efecto de la luz. En ambos casos se ha realizado el barrido de potencial desde el OCP respectivo hacia potenciales negativos.

En las voltametrías se observan diferencias importantes. En primer lugar, se corrobora experimentalmente que el potencial de equilibrio en condiciones de oscuridad es positivo ( $OCP = 107mV$ ) mientras que en condiciones de iluminación es negativo ( $OCP_{luz} =$

-120mV). Además, como podemos ver en la gráfica 12b, al iniciar la CV en condiciones de luz la corriente aumenta más rápidamente que en condiciones de oscuridad, debido a que probablemente los fotoportadores favorezcan la oxidación del hidrógeno adsorbido formado en el traspaso de electrones del GaAs al electrolito (Figura 10), devolviéndolo a su estado de ión y liberando la superficie del sustrato.



**Figura 12:** a) Voltametrías cíclicas de Bi sobre GaAs(111)B en condiciones de luz y de oscuridad realizadas a 10mV/s. La flecha horizontal indica el sentido del barrido. b) y c) Ampliaciones de la gráfica a).

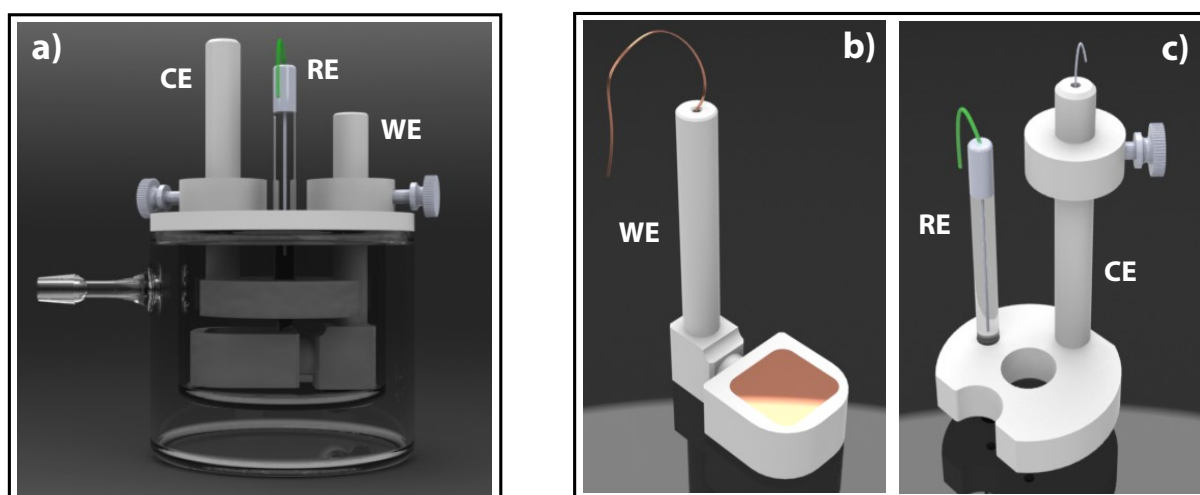
En segundo lugar, se observa que en condiciones de iluminación el pico de reducción tiene mayor amplitud (Figura 12a y 12b) y la corriente límite mayor (Figura 12a y 12c), debido al aumento de portadores en el semiconductor. La diferencia más importante se observa en el pico de disolución que además de ser más intenso en condiciones de iluminación es también más estrecho. Esto se debe a que los huecos fotogenerados contribuyen al proceso de disolución, acelerándolo. En condiciones de oscuridad, el pico de disolución es mucho más ancho y menos intenso debido a la existencia de una barrera Schottky entre el Bi y el GaAs que dificulta el paso de electrones desde la película al sustrato. La asimetría del pico se debe a que la barrera es muy delgada, debido al alto dopado de los sustratos empleados (degenerados), y en los primeros instantes de la disolución (potenciales bajos) los electrones pueden atravesarla por efecto túnel, lo que hace que la corriente aumente lentamente (I). A medida que aumenta el potencial, la altura de la barrera disminuye de modo que, a partir de un potencial dado, los electrones son capaces de saltarla dando lugar a un aumento de la pendiente de la curva (II).

Por último, en la Figura 12c se observa que después de alcanzar el segundo vértice de la CV e invertir el barrido hacia el OCP, la corriente es nula en condiciones de oscuridad, ya que no se está reduciendo ni oxidando nada, mientras que en condiciones de iluminación alcanza un valor  $I_{ph}$ . Esta corriente se denomina fotocorriente.

A raíz de las diferencias observadas en las CV de la Figura 12 se concluye que la iluminación del sustrato introduce efectos adicionales a los procesos electroquímicos durante el proceso de electrodeposición y por ello es necesario controlar las condiciones de iluminación del sistema. En este estudio se ha optado por realizar todos los crecimientos en condiciones de oscuridad, para disminuir el número de variables involucradas en el proceso.

### Sistema experimental optimizado

Para conseguir un control preciso en el sistema electroquímico que se desea estudiar, se ha diseñado y construido una celda electroquímica que permita controlar los factores previamente estudiados (Figura 13). Los planos de la celda han sido realizados por Rubens Schuster con el programa Solidworks 2010 y la fabricación se ha llevado a cabo en los Talleres de Apoyo a la Investigación de la UCM, en concreto en el Taller Mecánico y en el Taller de Vidrio (Facultad de C. C. Químicas).



**Figura 13:** a) Celda electroquímica optimizada. b) Cátodo. c) Ánodo y electrodo de referencia.

En primer lugar, la celda cuenta con soportes rígidos para los electrodos, evitando su deformación y permitiendo que el ánodo y el cátodo queden paralelos entre sí para mantener la misma densidad de corriente en toda la superficie del sustrato y favorecer

así la uniformidad de los crecimientos. En segundo lugar, los soportes van sujetos a una tapa que permite controlar la posición relativa entre los electrodos, pudiendo mantener siempre la misma a lo largo de un estudio, y evitar la influencia de la caída de potencial que se produce en el electrolito. En tercer lugar, para realizar estudios en función de la temperatura, se ha diseñado una camisa o vaso de doble pared para la celda por el que se hará circular un líquido que permita controlar la temperatura de la celda. Por último, a la hora de trabajar con sustratos semiconductores es imprescindible controlar las condiciones de iluminación. Para ello, se ha diseñado un cubículo de madera (descartando el metal para evitar posibles efectos electromagnéticos) dentro del cual se situará la celda electroquímica. Dicho cubículo tendrá una serie de aperturas para que todo transvase de líquidos (durante el proceso de limpieza y para introducir el electrolito de crecimiento) se haga en condiciones de oscuridad o de iluminación controlada. Para experimentos con luz se han colocado en el interior cuatro lámparas LED blancas situadas en las esquinas para obtener una iluminación homogénea. Se ha escogido una temperatura de color relativamente baja, 2700-3500 K, para disminuir la formación de electrones calientes en el GaAs ( $E_g = 1,42\text{eV} = 710\text{nm}$ ) que elevarían la temperatura del GaAs favoreciendo su degradación y la formación de corrientes de convección dentro del electrolito. Las lámparas presentan una potencia máxima de 210 lm para garantizar la completa saturación del GaAs. Dicha potencia puede controlarse externamente con una resistencia variable.

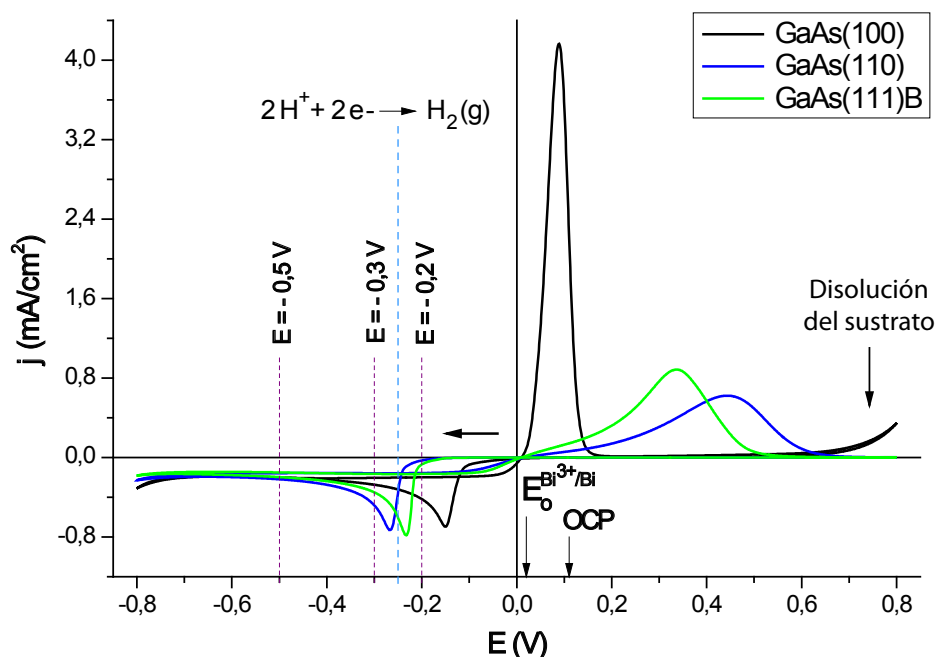
## 3.2. Crecimiento de películas delgadas de Bi

A continuación, se detalla la influencia del potencial de crecimiento, así como de la orientación del sustrato de GaAs, en la calidad de las capas delgadas de Bi. Todos los crecimientos han sido realizados tal y como se ha descrito en el apartado 2.1.2, a  $27^\circ\text{C}$  y en condiciones de oscuridad.

### 3.2.1. Crecimiento de películas de 50 nm de Bi sobre sustratos de GaAs con diferentes orientaciones

En primer lugar se ha estudiado el sistema electroquímico  $\text{Bi}^{+3}/\text{GaAs}$  realizando voltametrías cíclicas sobre cada una de las orientaciones del sustrato (Figura 14). Todas ellas se han realizado partiendo del OCP respectivo (similares entre sí) y barriendo hacia potenciales negativos.

Puede observarse claramente como las CV son diferentes en función de la orientación del sustrato, lo cual nos indica que el crecimiento también será diferente en cada una de ellas. A pesar de tratarse del mismo material, la naturaleza y disposición de los átomos en la superficie es distinta en cada caso y como consecuencia de ello cada orientación tiene distinta actividad eléctrica en relación con la densidad planar de empaquetamiento y el número de enlaces no saturados por átomo.

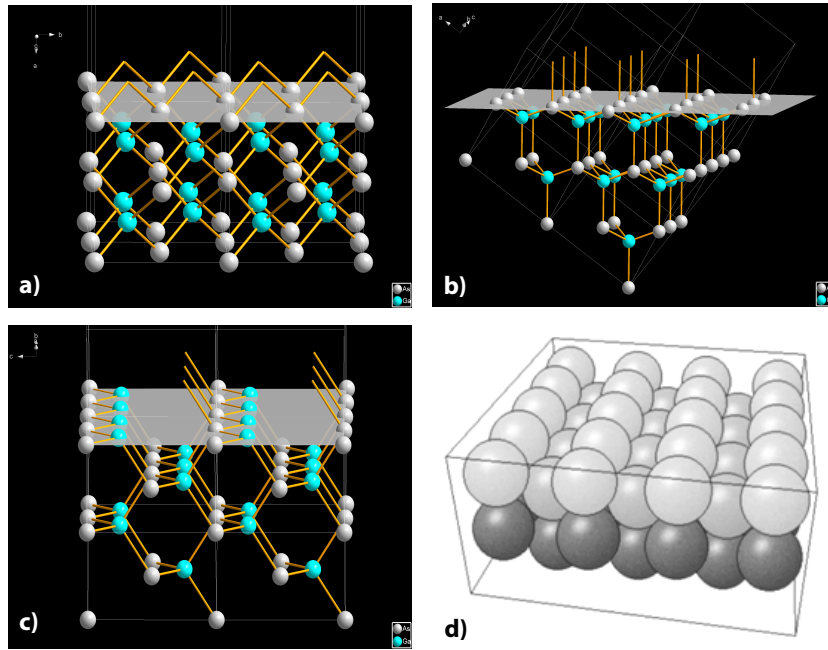


**Figura 14:** Voltametrías cíclicas de Bi sobre sustratos de GaAs de distintas orientaciones realizadas a 10mV/s. La flecha horizontal indica el sentido del barrido.

Así pues, en el caso del GaAs (100) la superficie puede ser rica en Ga o en As, con diferentes simetrías debido al proceso de obtención [28], y con dos enlaces no saturados por cada átomo de la superficie (Figura 15a). La mayor densidad de electrones en superficie explica la gran rapidez con la que el bismuto comienza a depositarse en este sustrato, como indica la aparición del pico de reducción a menores sobrepotenciales en comparación con las otras dos orientaciones. Además, en este sustrato puede observarse la disolución del sustrato a potenciales positivos, como indica el aumento de corriente que se produce al acercarnos al segundo vértice de la CV (V2).

En el caso de las orientaciones (110) y (111)B, la última capa está formada únicamente por átomos de As (Figura 15b y 15c). En el caso del GaAs (110) los átomos se colocan formando una estructura en forma de canales con simetría rectangular, con los átomos de As en la capa superior y los átomos de Ga en la capa inferior (Figura 15d) [29]. En el caso

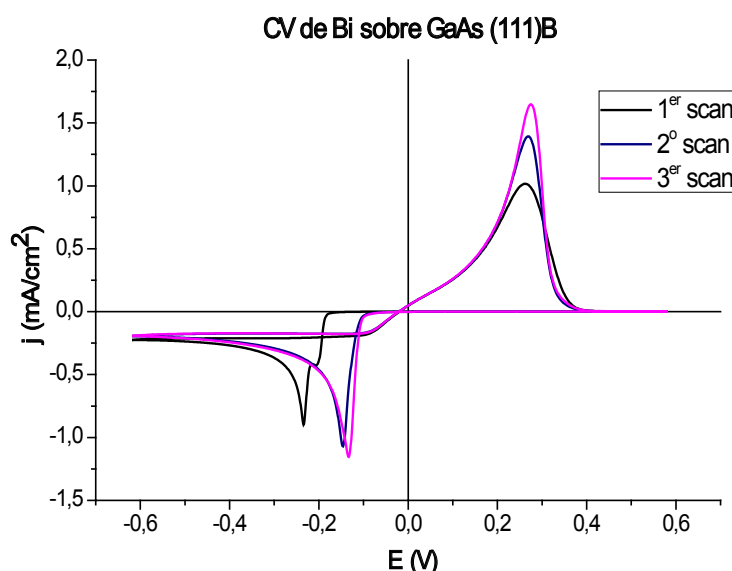
del GaAs (111)B los átomos están dispuestos con simetría triangular (Figura 15b). En ambas orientaciones cada átomo de la superficie tiene únicamente un enlace sin saturar lo que explica que el crecimiento sea más lento que en el caso del GaAs (100). Por otro lado, debido a la mayor densidad de empaquetamiento de la superficie (111) con respecto a la superficie (110), el número de centros activos es mayor. Por ello el crecimiento es más rápido en esta orientación, como indica el desplazamiento del pico de reducción del GaAs(111)B a sobrepotenciales menores que para el GaAs (110) (Figura 14).



**Figura 15:** Imágenes obtenidas con el programa Diamond 3.1. de la estructura cristalina del GaAs; en azul los átomos de Ga y en gris los átomos de As. a) Plano (100). b) Plano (111)B. c) Plano (110). d) Reconstrucción superficial del plano (110).

En la Figura 14 también puede verse que en los tres casos aparecen picos de disolución del bismuto cuando se aplican potenciales más positivos que el potencial de reducción del  $\text{Bi}^{3+}$  sobre Bi, que según la CV es de  $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = 10\text{mV}(vs.\text{Ag}/\text{AgCl})$ . La disolución del Bi es posible porque la barrera Schottky que se forma entre la película de Bi y el GaAs es tan delgada (debido al alto dopado del GaAs) que los electrones la atraviesan por efecto túnel [30]. A excepción del GaAs (100), el pico de disolución presenta una gran asimetría debido a que a bajos potenciales la disolución se está produciendo por los electrones que atraviesan la barrera Schottky por efecto túnel. Cuando la barrera disminuye lo suficiente los electrones son capaces de saltarla y la altura del pico aumenta rápidamente. En el GaAs (100), la disolución es muy rápida, probablemente debido a la mayor densidad de electrones.

Además de las diferentes actividades eléctricas de los tres sustratos, hay que tener en cuenta la capa de hidrógeno adsorbida en su superficie formada en el proceso de igualación de los potenciales electroquímicos explicado en el apartado 2. La existencia de esta capa queda patente al realizar una voltametría cíclica con varios barridos (Figura 16). En ella se observa que la posición del pico de reducción en el primer barrido está desplazado hacia potenciales negativos con respecto a los demás barridos. Esto se debe a la presencia de la capa de hidrógeno que dificulta la llegada de los iones de bismuto al sustrato, retrasando el crecimiento. En el segundo barrido, tras haber depositado y disuelto bismuto, la superficie del sustrato está libre de la capa de hidrógeno adsorbido y los iones llegan más fácilmente hasta el sustrato necesitando un potencial menor para depositarse.



**Figura 16:** Voltametría cíclica de dos barridos de Bi sobre GaAs (111)B realizada a 10 mV/s.

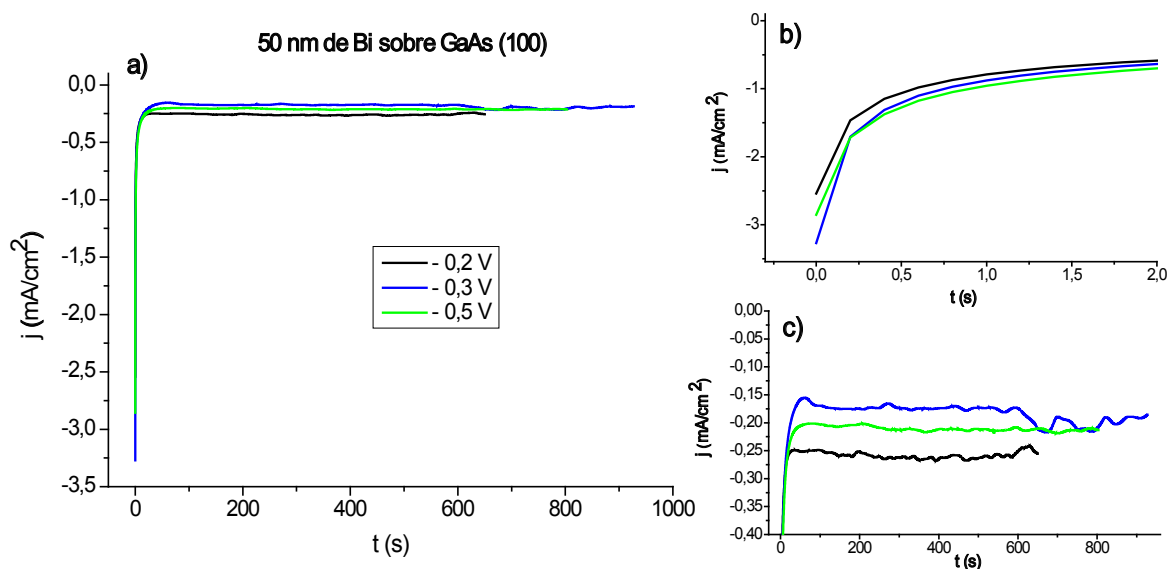
Como veremos más adelante, algunas diferencias en los crecimientos sobre distintos sustratos, sobre todo en lo que se refiere a la fase inicial de nucleación, se deberán a la presencia de esta capa de hidrógeno adsorbida, diferente según la orientación del sustrato ya que cada una tiene una disposición de átomos distinta.

A partir de las voltametrías cíclicas presentadas en la Figura 14 se ha determinado realizar crecimientos con tres potenciales diferentes, -0,2 V, -0,3 V y -0,5 V, para comparar las diferencias entre los tres potenciales en las diferentes orientaciones. Para caracterizar las películas se han analizado las curvas de crecimiento, se han realizado patrones de difracción de rayos-x y se han tomado imágenes de AFM de sus superficies.



### Sustrato GaAs (100)

En la Figura 17a se muestra una visión general de las curvas de crecimiento de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos de GaAs (100) para diferentes potenciales de crecimiento.



**Figura 17:** a) Curvas de crecimiento de Bi de 50 nm sobre GaAs (100) a diferentes potenciales: -0.2 V, -0.3 V y -0.5 V. b) y c) Ampliaciones de la gráfica resaltando la nucleación y el ritmo de crecimiento.

En la Figura 17b puede verse que en los tres casos la nucleación es muy similar y muy rápida, ya que sólo vemos la parte final de la coalescencia de los núcleos. El crecimiento más rápido se produce a -0.2 V (Figura 17c) debido probablemente a que durante el crecimiento no se produce reducción de hidrógeno que pueda obstruir la superficie ya que para ello sería necesario un potencial más negativo (Figura 14). En los crecimientos a -0.3 V y -0.5 V, donde además de reducción de bismuto se produce reducción de hidrógeno que obstruye la superficie dando lugar a crecimientos más lentos.

Los patrones de XRD que se muestran en la Figura 18 indican que el bismuto crece sobre el GaAs (100) en su fase romboédrica (grupo espacial R-3m (166)), estructura típica de los semimetales como el As o el Sb. No se aprecia ningún cambio en la estructura al variar el potencial de crecimiento y en los tres casos aparece un gran número de reflexiones por lo que se concluye que el bismuto sobre GaAs (100) crece sin una orientación preferente clara siendo altamente policristalino.

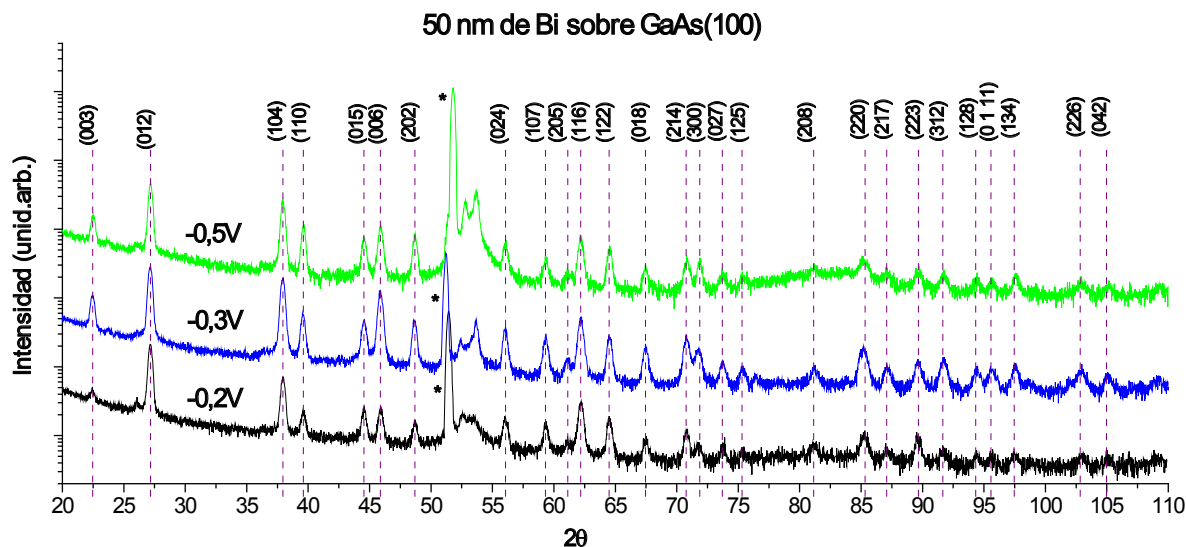
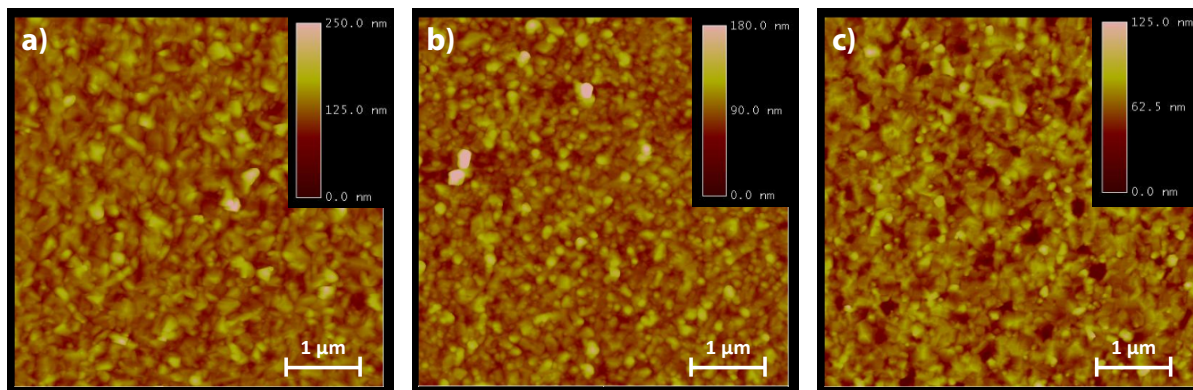


Figura 18: Patrón de XRD de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal depositadas sobre GaAs (100). Los asteriscos indican reflexiones del GaAs.

En cuanto a la calidad de la superficie, las imágenes de AFM muestran películas de diferente morfología (Figura 19). En el caso de la película electrodepositada a -0,2 V (figura 19a) la distribución de tamaños de los granos es bastante amplia, variando desde 100 nm hasta 400 nm, donde los granos de mayor tamaño están formados por granos más pequeños que han coalescido, indicando que la nucleación ha sido progresiva (ya que los granos que nuclearon primero son los de mayor tamaño). A partir de perfiles de altura se ha comprobado que hay zonas entre granos en las que no ha habido crecimiento de bismuto, ya que sus alturas son iguales al espesor real de la película (aproximadamente 45 nm). Esto indica que la nucleación ha estado dificultada, probablemente por el hidrógeno adsorbido en la superficie durante la igualación de los potenciales electroquímicos. Debido a ambas cosas la rugosidad cuadrática media de la muestra es alta, de 18,5 nm (Figura 19a). En el caso de la película crecida a -0,3 V (Figura 19b) se ven granos tanto de menor tamaño como con una distribución en tamaños menor, de 130 nm a 220 nm, lo que puede indicar una nucleación más rápida que en el caso anterior que dé lugar a granos de tamaños más similares. De nuevo se ven zonas donde no ha habido crecimiento de Bi, posiblemente debido a la obstrucción del hidrógeno adsorbido. Por último, en la película crecida a -0,5 V (Figura 19c) los granos son más uniformes que en los dos casos anteriores teniendo una distribución de tamaños menor, entre 180 nm y 220 nm, lo que indica que la nucleación se produce de la manera más rápida. En este caso pueden observarse agujeros en la superficie (circunferencia amarilla), similares entre sí y con mayor profundidad que en casos anteriores. Todo esto junto con la morfología que se observa en los agujeros,

hacen pensar que probablemente los agujeros se correspondan a burbujas de hidrógeno. A pesar de ello, la rugosidad de la película es relativamente baja, aproximadamente 11,5 nm.



**Figura 19:** Imágenes de AFM de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos GaAs(100) crecidas a distintos potenciales. a) -0,2V (rms = 18,5 nm), b) -0,3V (rms = 29,0 nm) c) -0,5V (rms = 11,5 nm).

Considerando todos los resultados anteriores podemos concluir que en este sustrato el potencial óptimo de crecimiento es -0,5 V ya que con él se obtiene la película más compacta y de menor rugosidad no habiendo grandes diferencias en la cristalinidad de las capas crecidas a diferentes sobrepotenciales.

### Sustrato GaAs (110)

En la Figura 20a se muestran las curvas de crecimiento de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos de GaAs (110). En la Figura 20b se observa que la nucleación es más lenta cuanto menor es el sobrepotencial, probablemente debido a la presencia del hidrógeno adsorbido en la superficie que dificulta la llegada de los iones tal y como se dedujo de las CV (Figura 14). En la Figura 20c se observa que el crecimiento más lento es el de -0,5 V, con una duración similar a la del crecimiento a -0,2 V, mientras que el de -0,3 V es el más rápido. Esto lleva a pensar que la desorción de hidrógeno en la superficie de GaAs (110) no es fácil y, por ello, cuanto más hidrógeno se produce mayor es la pasivación de la superficie. Esto podría deberse a la baja densidad de átomos en la superficie (110) en comparación con la (100) y la (111), ya que para que se produzca la desorción de hidrógeno es necesario que dos átomos de hidrógeno se difundan por la superficie hasta enlazarse dando lugar a hidrógeno en fase gaseosa.

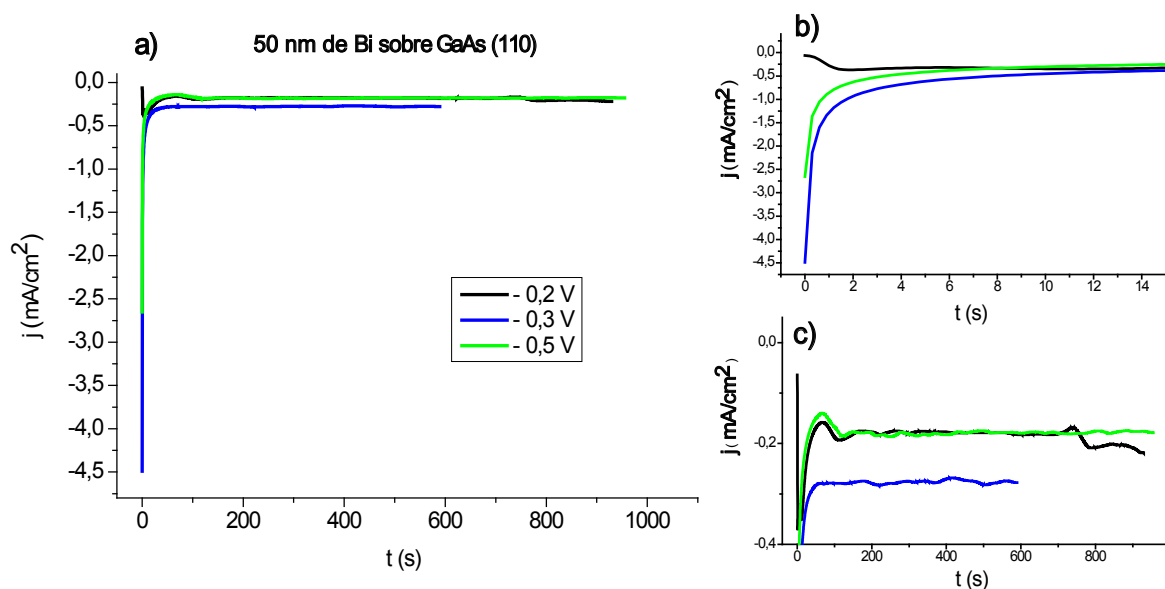


Figura 20: a) Curvas de crecimiento de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos de GaAs (110) a diferentes potenciales. b) y c) Ampliaciones de la gráfica resaltando la nucleación y el ritmo de crecimiento, respectivamente.

Los patrones de XRD (Figura 21) reflejan que el Bi sobre GaAs (110) también crece de forma policristalina. Se puede observar que a mayor sobrepotencial la calidad cristalina de la muestra empeora ligeramente ya que, en general, disminuye la intensidad de los picos de difracción. En cualquier caso, las muestras no presentan una orientación preferente clara.

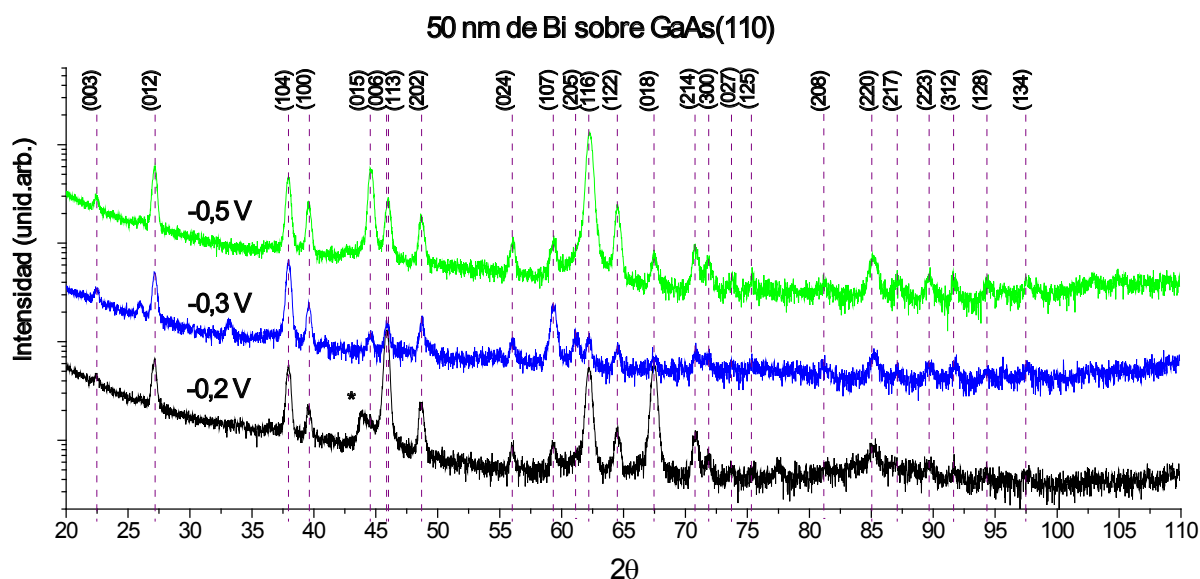
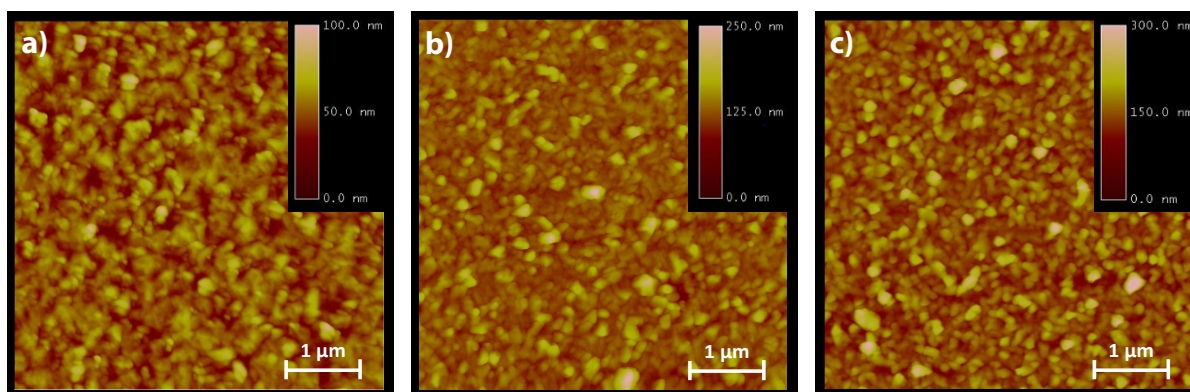


Figura 21: Patrón de XRD de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal depositadas sobre GaAs (110). Los asteriscos indican reflexiones del GaAs.

En el caso de los sustratos GaAs (110) se observa un cambio notable en la morfología de la superficie de las películas en función del potencial de crecimiento (Figura 22). En la película depositada a  $-0,2$  V (Figura 22a) se obtienen granos grandes, con una distribución de tamaños bastante pequeña, entre 280 nm y 300 nm, lo que indica una nucleación instantánea. Sin embargo, la película es poco compacta ya que los perfiles de altura revelan una gran cantidad de huecos con alturas similares al espesor real de la película, es decir, donde no se ha producido crecimiento de Bi. De nuevo, probablemente esto se deba a la obstrucción que ejerce el hidrógeno adsorbido en la superficie del sustrato. A pesar de ello, la rugosidad de la película es bastante baja, menor de 9 nm. En el caso de la película crecida a  $-0,3$  V (Figura 22b), el grado de compactación es mucho mayor que en el caso anterior ya que no se ven zonas sin recubrir. En este caso la distribución de tamaños es mayor, entre 100 nm y 200 nm, lo que da lugar a una mayor rugosidad, aproximadamente de 19 nm. Por último, en el caso del crecimiento a  $-0,5$  V (Figura 22c) se obtiene una película ligeramente menos compacta que la crecida a  $-0,3$  V con granos ligeramente mayores y con una distribución de tamaños menor, entre 140 nm y 200 nm. A partir de los perfiles de altura puede verse que el grado de coalescencia de esta película es menor que el de la película crecida a  $-0,3$  V lo que da lugar a una mayor rugosidad, aproximadamente de 26 nm.

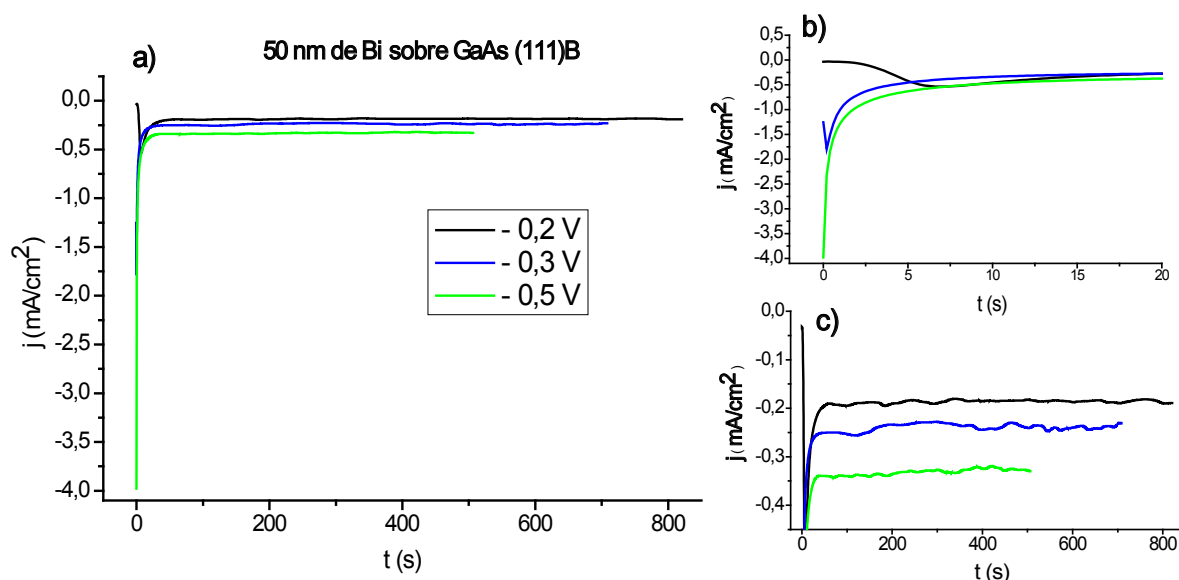


**Figura 22:** Imágenes de AFM de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos GaAs(110) crecidas a distintos potenciales. a)  $-0,2$  V (rms = 8,9 nm), b)  $-0,3$  V (rms = 18,7 nm) c)  $-0,5$  V (rms = 26,2 nm).

Considerando todos los resultados anteriores podemos concluir que en este sustrato el potencial óptimo de crecimiento es  $-0,3$  V ya que permite obtener películas continuas con granos grandes, aunque con rugosidades altas, no habiendo grandes diferencias en la cristalinidad de las capas crecidas a diferentes sobrepotenciales.

### Sustrato GaAs (111)B

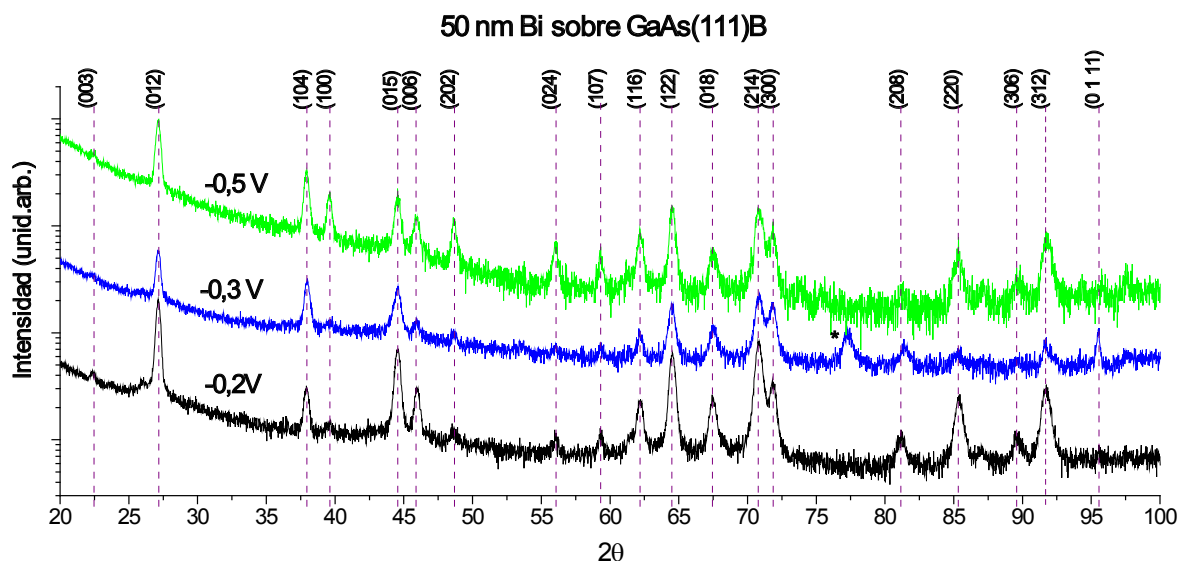
En la Figura 23 se muestran las curvas de crecimiento de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos de GaAs (111)B.



**Figura 23:** a) Curvas de crecimiento de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre GaAs (111)B a diferentes potenciales. b) y c) Ampliaciones de la gráfica resaltando la nucleación y el ritmo de crecimiento.

En esta orientación, se observa una disminución en el tiempo de nucleación (Figura 24b) y del tiempo de crecimiento (Figura 24a y Figura 24c) a medida que aumenta el potencial de crecimiento. Para los crecimientos a -0,3 V y -0,5 V, además de reducción de  $\text{Bi}^{3+}$  habrá reducción de  $\text{H}^+$ , por lo que parte de la carga se desviará a este proceso lo que contribuye a aumentar la densidad de corriente pero sin aumentar el crecimiento. Como la superficie (111) es la más compacta, los átomos de hidrógeno adsorbido se difundirán fácilmente dando lugar a un ritmo de desorción alto y no produciéndose apenas obstrucción de la superficie.

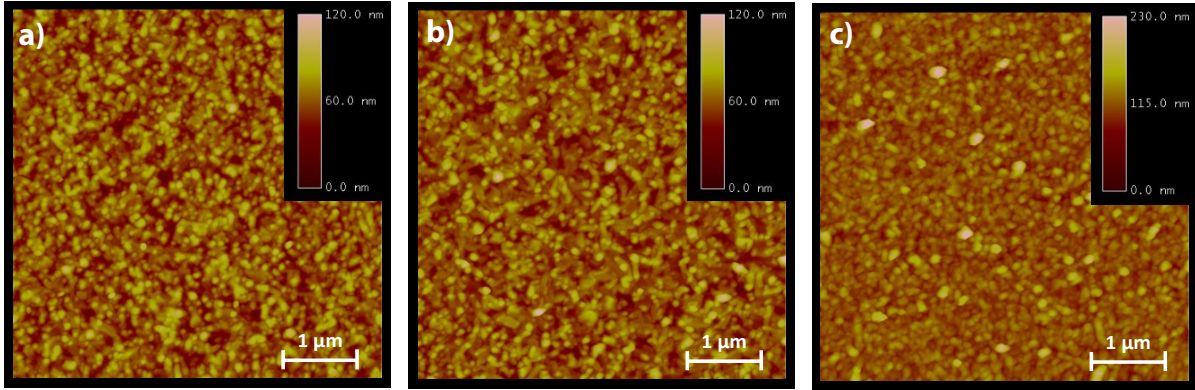
En la Figura 24 se muestran los patrones de XRD de Bi sobre GaAs (111)B de los cuales se deduce que el Bi también crece sin una orientación preferente clara. Sin embargo, la película depositada a -0,3 V presenta menos reflexiones que en los otros dos casos. Esto puede deberse a que este potencial es suficientemente alto como para que la nucleación no se vea dificultada en exceso por el hidrógeno adsorbido, pero suficientemente bajo como para que el ritmo de deposición sea lento, favoreciendo un buen ordenamiento de los átomos en la película.



**Figura 24:** Patrones de XRD de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos GaAs (111)B crecidas a distintos potenciales. Los asteriscos indican reflexiones del GaAs.

En el caso del sustrato GaAs (111)B se obtienen películas con morfologías similares pero cuyo grado de compactación aumenta con el sobrepotencial de crecimiento (Figura 25). En el caso de la película electrodepositada a  $-0,2$  V (figura 25a), los granos tienen tamaños similares, entre 145 nm y 180 nm. Sin embargo, la película es poco compacta ya que los perfiles de altura muestran muchas regiones de la película sin cubrir y con bajo grado de coalescencia, debido probablemente a la obstrucción del hidrógeno adsorbido, lo que da lugar a una rugosidad de aproximadamente 12 nm. En la película crecida a  $-0,3$  V (Figura 25b) se ve un aumento en el grado de compactación. A pesar de que la distribución de tamaños es mayor, entre 100 nm y 225 nm, el grado de coalescencia también es mayor lo que da lugar a una rugosidad ligeramente menor a la del caso anterior, aproximadamente 11 nm. Por último, la película crecida a  $-0,5$  V (Figura 25c) es la más compacta de las tres aunque la de mayor rugosidad (15 nm). La distribución de tamaños es pequeña, entre 120 nm y 150 nm, pero algunos de los granos tienen alturas muy grandes, de hasta 70 nm, lo que contribuye a aumentar la rugosidad.





**Figura 25:** Imágenes de AFM de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos GaAs(111)B crecidas a distintos potenciales. a) -0,2V (rms = 11,6 nm), b) -0,3V (rms = 11,3 nm) c) -0,5V (rms = 15,2 nm).

Considerando los resultados anteriores, podemos concluir que en este sustrato el potencial óptimo de crecimiento es -0,3 V ya que la película tiene mejor calidad cristalina, es bastante compacta y la menos rugosa de las tres.

### Comparación de las tres orientaciones

A partir de los resultado obtenidos previamente puede concluirse que en las tres orientaciones de los sustratos de GaAs se obtienen películas de Bi policristalinas y sin unaorientación preferente clara. Las que presentan mejor calidad son las electrodepositadas sobre GaAs (110) y GaAs (111)B con potenciales bajos (-0,2 V y -0,3 V) ya que presentan menos fases que en el caso del GaAs (100) y rugosidades menores en general (Tabla 3).

|               | GaAs (100) | GaAs (110) | GaAs (111) |
|---------------|------------|------------|------------|
| <b>-0,2 V</b> | 18,5 nm    | 8,9 nm     | 11,6 nm    |
| <b>-0,3 V</b> | 29,0 nm    | 18,7 nm    | 11,3 nm    |
| <b>-0,5 V</b> | 11,5 nm    | 26,2 nm    | 15,2 nm    |

**Tabla 3:** Rugosidades obtenidas para las películas de Bi electrodepositadas sobre GaAs con diferentes orientaciones.

Por tanto, comparando las nueve muestras se ha concluido que el sustrato óptimo para el crecimiento de películas delgadas de Bi es el GaAs (111)B ya que son las películas de mayor calidad cristalina, más uniformes y, en general, con menor rugosidad.



### 3.2.2. Crecimiento de películas de 50 nm de Bi sobre sustratos de GaAs(111)B con diferentes dopados

Una vez determinada la orientación más adecuada para el crecimiento del Bi, se comprobó el efecto del dopado de los sustratos. Los sustratos utilizados hasta el momento están degenerados de modo que la barrera Schottky que se forma entre el Bi y el GaAs es tan delgada que la corriente que se utilizará para las medidas de transporte la atravesará por efecto túnel.

Por ello, se realizó de nuevo el estudio de crecimiento sobre sustratos de GaAs (111)B pero menos dopados ( $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) con el fin de conseguir una barrera Schottky adecuada que aisle por completo la película del sustrato.

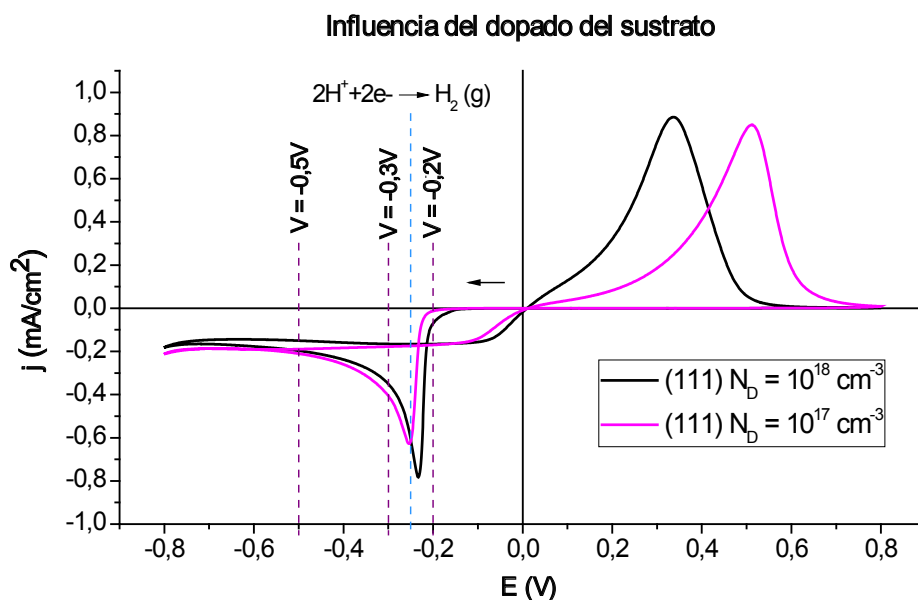


Figura 26: Voltametrías cíclicas de Bi sobre GaAs (111)B con dos dopados diferentes.

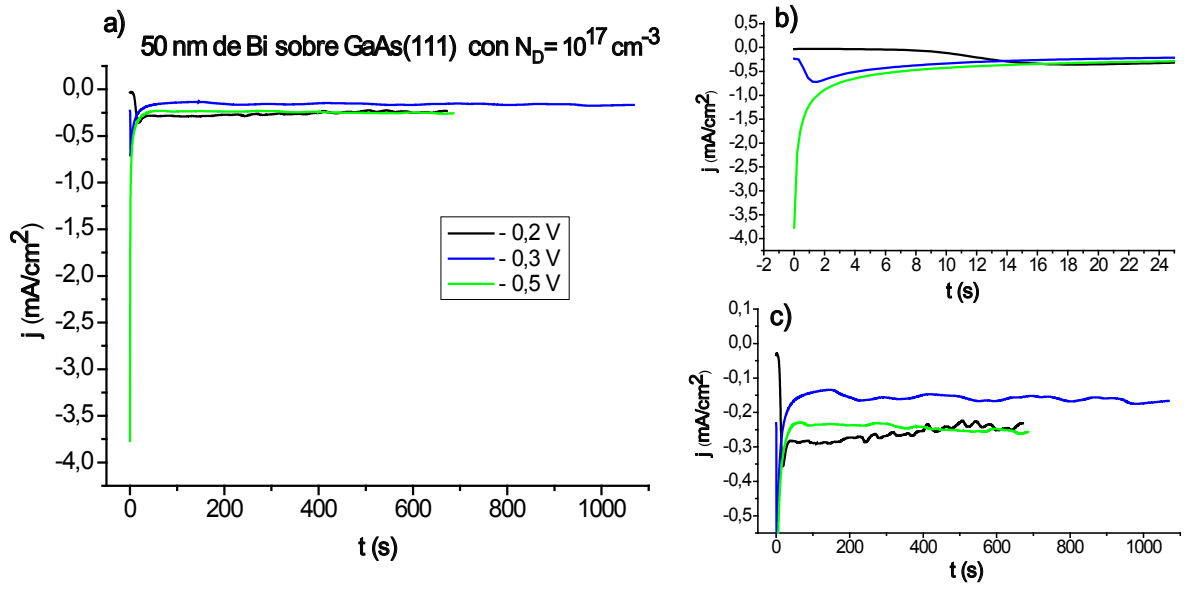
En la Figura 26 se muestran dos voltametrías cíclicas realizadas sobre GaAs (111)B de diferentes dopados. Ambas curvas se han realizado partiendo del OCP y barriendo hacia potenciales negativos. Como era de esperar, el crecimiento de Bi sobre el sustrato de menor dopado tiene lugar a potenciales más negativos debido a que, para un mismo potencial, este sustrato tiene menos electrones en superficie que el sustrato de mayor dopado. Sin embargo, la diferencia es muy pequeña y los potenciales de crecimiento son muy próximos.

En cambio, en la disolución del bismuto vemos claramente el efecto del dopado, ya que cuanto menor sea éste, mayor será la anchura de la z.c.e. y más dificultad tendrán los

electrones para atravesarla por efecto túnel. Por ello, es necesario aportarles más energía (mayor potencial) para que consigan volver al sustrato y así disolver el bismuto, dando lugar a un desplazamiento del pico de disolución hacia potenciales positivos.

### Sustrato GaAs (111)B con dopado $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

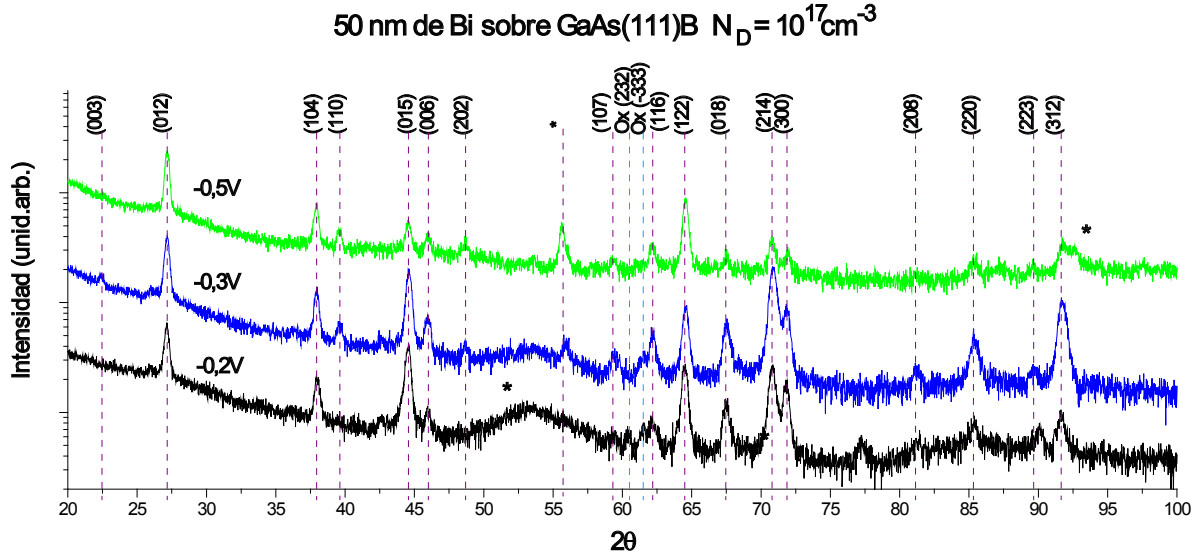
En la Figura 27 se muestran las curvas de crecimiento de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos de GaAs (111)B con dopado  $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .



**Figura 27:** a) Curvas de crecimiento de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre GaAs (111)B de dopado  $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a diferentes potenciales. b) y c) Ampliaciones de la gráfica resaltando la nucleación y el ritmo de crecimiento.

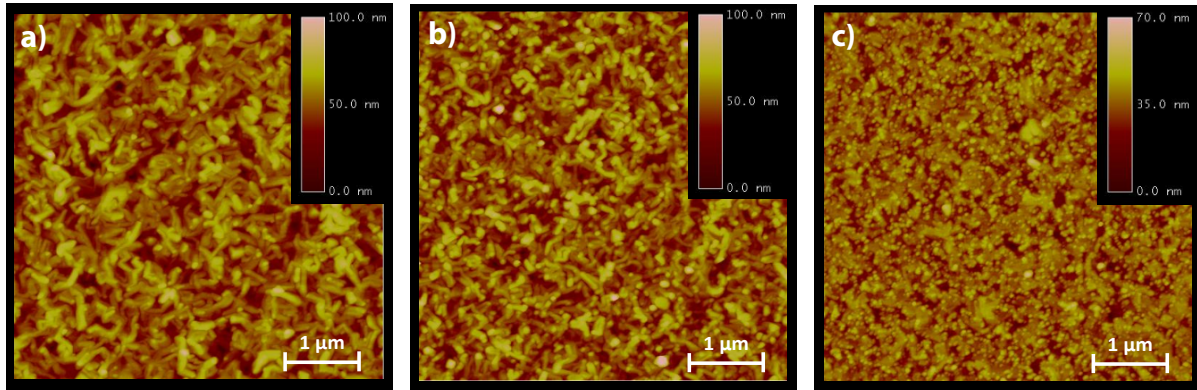
En este sustrato se obtienen nucleaciones (Figura 27b) similares a las obtenidas en el sustrato GaAs (111)B de mayor dopado (Figura 23) pero de mayor duración debido a la menor concentración de electrones en el sustrato. En cuanto a la duración de los crecimientos (Figura 27c), el comportamiento es análogo al observado en el sustrato de GaAs(100) (Figura 17c).

Los patrones de XRD representados en la Figura 28 indican que el Bi sobre GaAs (111)B con dopado  $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  crece de forma policristalina pero con menos reflexiones que en los casos de los sustratos anteriores de mayor dopado. Se observa una mejora en la calidad cristalina a medida que aumenta el potencial de crecimiento. Para los crecimientos realizados a -0,2 V y -0,3 V aparecen reflexiones en torno a los  $62^\circ$  que podrían indicar óxido de bismuto, las cuales no se observan a -0,5 V.



**Figura 28:** Patrones de XRD de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos GaAs (111)B de dopado  $N_D = 10^{17} \text{cm}^{-3}$  crecidas a distintos potenciales. Los asteriscos indican reflexiones del GaAs.

En el caso de los sustratos de GaAs (111)B de menor dopado se obtienen películas con morfologías diferentes (Figura 29). En el caso de la película crecida a -0,2 V (Figura 29a) se ven granos alargados con una distribución de tamaños amplia: anchuras entre 100 nm y 185 nm, y longitudes entre 430 nm y 570 nm. La muestra es poco compacta ya que hay varias zonas sin recubrir, lo que da lugar a una rugosidad de aproximadamente 12 nm. En el caso de la muestra electrodepositada a -0,3 V (Figura 29b) la morfología es similar a la de -0,2 V pero con granos de menor tamaño con anchuras entre 110 nm y 140 nm y longitudes entre 260 nm y 290 nm. Además, se observa una mayor coalescencia entre granos, lo que da lugar a una rugosidad ligeramente menor. En la muestra crecida a mayor potencial (Figura 29c) se ve un cambio importante en la morfología pasando de granos alargado a granos redondeados. Algunas granos de tamaños entre 210 nm y 250 nm están formados por granos de menor tamaño (entre 64 nm y 100 nm) que han coalescido dando lugar a una película bastante compacta y de baja rugosidad (aproximadamente 7 nm).



**Figura 29:** Imágenes de AFM de películas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos GaAs (111)B con dopado  $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  crecidas a distintos potenciales. a) -0,2 V (rms = 11,7 nm), b) -0,3 V (rms = 11,6 nm) c) -0,5 V (rms = 6,6 nm).

Podemos concluir que en este sustrato el potencial óptimo de crecimiento es -0,5 V ya que la película tiene mejor calidad cristalina, sin presencia de óxido, y tiene una menor rugosidad (aproximadamente 7 nm).

### Comparación de los dos dopados

A partir de los resultados obtenidos previamente puede concluirse que los mejores resultados se obtienen en el sustrato de GaAs (111)B de menor dopado, concretamente para un potencial de crecimiento de -0,5 V, ya que se observan menos reflexiones en los patrones de XRD y la rugosidad es menor (Tabla 4).

|        | GaAs (111)B | GaAs (111)B $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ |
|--------|-------------|---|
| -0,2 V | 11,6 nm     | 11,7 nm                                     |
| -0,3 V | 11,3 nm     | 11,6 nm                                     |
| -0,5 V | 15,2 nm     | 6,6 nm                                      |

**Tabla 4:** Rugosidades obtenidas para las películas de Bi electrodepositadas sobre GaAs(111)B con diferentes dopados.

## 4. CONCLUSIONES

A continuación se recogen las principales conclusiones del trabajo.

- En este trabajo se han obtenido películas delgadas de Bi de 50 nm de espesor nominal sobre sustratos semiconductores de GaAs mediante electrodeposición.
- Se ha comprobado que la temperatura del electrolito, las condiciones de iluminación y la posición de los electrodos afecta a la reproducibilidad de las muestras. Para garantizar la reproducibilidad se ha diseñado y fabricado una nueva celda electroquímica que permita controlar estos parámetros.
- Con el fin de garantizar la reproducibilidad, también se ha mejorado el proceso de limpieza de los sustratos antes del crecimiento.
- Los estudios electroquímicos realizados muestran la posible existencia de una capa de hidrógeno adsorbido en la superficie de los sustratos. En los estudios de crecimiento se ha visto que esta capa dificulta la nucleación de la película y empeora su grado de compactación.
- Las películas de mejor calidad se obtienen sobre los sustratos de GaAs (110) y GaAs (111)B con potenciales de crecimiento bajos (-0,2 V y -0,3 V) ya que aparecen menos reflexiones en los patrones de XRD y la rugosidad de las superficies es relativamente baja, alrededor de 12 nm.
- En sustratos de GaAs (111)B con menor dopado se ha visto que el crecimiento a bajos sobrepotenciales favorece la aparición de óxido de Bi. Este efecto se elimina creciendo a mayor sobrepotencial (-0,5 V). Se han obtenido capas con muy baja rugosidad (aproximadamente 7 nm) y con una mayor orientación.
- En la muestra crecida sobre el sustrato menos dopado se observa una mayor barrera Schottky.

## 5. TRABAJO FUTURO

A raíz de los resultados obtenidos en este estudio queda clara la necesidad de mejorar la calidad cristalina de las películas de bismuto para poder observar efectos cuánticos.

A priori, existen tres posibilidades para optimizar el crecimiento. En primer lugar, debe realizarse el mismo estudio presentado en esta memoria pero en condiciones de iluminación ya que los huecos fotogenerados tenderán a eliminar el hidrógeno adsorbido en la superficie del semiconductor, mejorando la nucleación de las películas y con ello su compactación.

A continuación, se realizará un estudio de la influencia de la temperatura. Se espera que cuanto mayor sea la temperatura del electrolito mayor calidad tendrá la película debido a la mayor difusión de los átomos en la superficie del sustrato.

Sin embargo, la que se espera que sea la mejora óptima es la de realizar el crecimiento de las películas aplicando pulsos de potencial en lugar de un único potencial continuo. El caso más sencillo consiste en un pulso inicial de muy corta duración, alto potencial y en condiciones de iluminación que dé lugar a una nucleación instantánea y de un gran número de núcleos. Tras éste, se aplicará un segundo pulso de menor potencial para que el ritmo de crecimiento sea lento y se favorezca una colocación ordenada de los átomos.

Por último, cuando se consiga optimizar el crecimiento y obtener películas de buena calidad cristalina, se deberá caracterizar la barrera Schottky entre el Bi y el GaAs para comprobar la posibilidad de realizar medidas de transporte para analizar fenómenos cuánticos de tamaño.

## 6. REFERENCIAS

- [1] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons (4<sup>th</sup> edition, New Yory, 1971.
- [2] G. Smith, G. A. Baraff, and J. M. Rowell. Effective g factor of electrons and holes in bismuth. *Physcial Review*, 135(4):1118–1124, 1964.
- [3] N. García, Y. H. Kao, and M Strongin. Galvanomagnetic studies of bismuth films in the quantum-size-effect region. *Physical Review B*, 5(6):2029–2039, 1972.
- [4] M. Murata *et al.* Mean free path limitation of thermoelectric properties of bismuth nanowire. *Journal of Applied Physics*, 105:113706, 2009.
- [5] C. L. Chien K. Liu and P. C. Searson. Finite-size effects in bismuth nanowires. *Physical Review B*, 58(22), 1998.
- [6] S. Farhangfar. Quantum size effects in a one-dimensional semimetal. *Physical Review B*, 74:205318, 2006.
- [7] D. A. Borca-Tasciuc, M. S. Martín-González A. Prieto, A. Stacy, T. Sands, G. Chena, M. A. Ryan, and J. P. Fleurial. Thermal properties of electrodeposited bismuth telluride nanowireseembedded in amorphous alumina. *Applied Physics Letters*, 85(24):6001–6003, 2004.
- [8] M. Rudolph and J. J. Heremans. Electronic and quantum phase coherence properties of bismuth thin films. *Applied Physics Letters*, 100(24):241601, 2012.
- [9] J. Chang, H. Kim, J. Han, M. H. Jeon, and W. Y. Lee. Microstructure and magnetoresistance of sputtered bismuth thin films upon annealing. *Journal of Applied Physics*, 98(2):02390, 2005.
- [10] D. Kim, S. Lee, J. Kim, and G. Lee. Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 252:3525–3531., 2006.
- [11] P. M. Vereecken and P. C. Searson. Electrochemical formation of gaas/bi schottky barriers. *Applied Physics Letters*, 75(20):3135–3137, 1999.

- 
- [12] F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, and C. L. Chien. Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films. *Science*, 284(5418):1335–1337, 1999.
- [13] L. J. Gao, P. Ma, K. M. Novogradez, and P. R. Norton. Characterization of permalloy thin films electrodeposited on si(111) surfaces. *Journal of Applied Physics*, 81(11):7595–7599, 1997.
- [14] M. Darques, A. Bogaert, F. Elhoussine, S. Michotte, J. de la Torre Medina, A. Encinas, and L. Piraux. Controlled growth of cocu nanowires and application to multilayered cocu/cu nanowires with selected anisotropy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39:5025–5032, 2006.
- [15] P. M. Vereecken, L. Sun, P. C. Searson, M. Tanase, D. H. Reich, and C. L. Chien. Magnetotransport properties of bismuth films on p-gaas. *Journal of Applied Physics*, 88(11):6529–6535, 2000.
- [16] P. M. Vereecken, K. R. Chunxin Ji, and P. C. Searson. Electrodeposition of bismuth thin films on n-gaas(110). *Applied Physics Letters*, 86(12):121916, 2005.
- [17] V. Myamlin and Y. V. Pleskov. *Electrochemistry of semiconductors*. Plenum Press, 1967.
- [18] M. Paunovic and M. Schlesinger. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Wiley-Interscience, 2006.
- [19] A. Bard and L. Faulkner. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, 1980.
- [20] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Ellis Horwood/Wiley, 1985.
- [21] Instruments for electrochemists. <http://bank-ic.de>.
- [22] M. Plaza Domínguez. Magnetotransporte en materiales electrodepositados. *Tesis Doctoral*, 2009.
- [23] M. C. Traub, J. S. Biteen, B. S. Brunshwig, and N. S. Lewis. Passivation of gaas nanocrystals by chemical functionalization. *Journal of the American Chemical Society*, 130(3):955–964, 2008.



- [24] M. Plaza, M. Abuin, A. Mascaraque, M. A. González-Barrio, and L. Pérez. Epitaxial growth of bi ultra-thin films on gaas by electrodeposition. *Materials Chemistry and Physics*, 134:523–530, 2012.
- [25] A. Chanda, S. Verma, and C. Jacob. Etching of gaas substrates to create as-rich surface. *Bulletin of Material Science*, 30(6):561–565, 2007.
- [26] T. Sünner, R. Herrmann, A. Löffler, M. Kamp, and A. Forchel. Fine-tuning of gaas photonic crystal cavities by digital etching. *Microelectronic Engineering*, 184:1405–1407, 2007.
- [27] A. W. Bott. Electrochemistry of semiconductors. *Current Separations*, 17:3:87–91, 1998.
- [28] W.G. Schmidt. Iii-v compound semiconductor (001) surfaces. *Applied Physics A*, 75:89–99, 2002.
- [29] S. Y. Tong, A. R. Lubinsky, B. J. Mrstik, and M. A. Hove. Surface bond angle and bond lengths of rearranged as and ga atoms on gaas(110). *Physical Review B*, 17(8):3303–3309., 1978.
- [30] P. M. Vereecken and P. C. Searson. Electrochemical deposition of bi on gaas. *Electrochemical Society Proceedings*, 2000-29:431–440, 2000.